

SÉRIE A, N° 761.

N° D'ORDRE :

1337.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**M. Marcel BOLL,**

Professeur agrégé de Physique à l'École Arago.

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — RECHERCHES SUR L'ÉVOLUTION PHOTOCIMIQUE  
DES ÉLECTROLYTES.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

---

Soutenues le 28 mars 1914, devant la Commission d'Examen.

---

|               |                      |
|---------------|----------------------|
| MM. E. BOUTY, | <i>Président,</i>    |
| G. URBAIN,    | } <i>Examineurs.</i> |
| P. LANGEVIN,  |                      |

---

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,  
Quai des Grands-Augustins, 55.

1914



SÉRIE A, N° 761.

N° D'ORDRE :  
1537.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**M. Marcel BOLL,**

Professeur agrégé de Physique à l'École Arago.

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — RECHERCHES SUR L'ÉVOLUTION PHOTOCIMIQUE  
DES ÉLECTROLYTES.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

---

Soutenues le 28 mars 1914, devant la Commission d'Examen.



---

|               |                      |
|---------------|----------------------|
| MM. E. BOUTY, | <i>Président,</i>    |
| G. URBAIN,    | } <i>Examineurs.</i> |
| P. LANGEVIN,  |                      |

---

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,  
Quai des Grands-Augustins, 55.

—  
1914

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

|                           |                               |                                                   |
|---------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------|
|                           | MM.                           |                                                   |
| Doyen.....                | P. APPELL, Professeur..       | Mécan. analytique et Mécan. céleste.              |
| Doyen honoraire.....      | G. DARBOUX.....               | Géométrie supérieure.                             |
| Professeurs honoraires. } | CH. WOLF.                     |                                                   |
|                           | J. RIBAN.                     |                                                   |
|                           | LIPPMANN.....                 | Physique.                                         |
|                           | BOUTY.....                    | Physique.                                         |
|                           | BOUSSINESQ.....               | Physique mathématique et Calcul des probabilités. |
|                           | PICARD.....                   | Analyse supérieure et Algèbre sup.                |
|                           | Y. DELAGE.....                | Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.              |
|                           | Gaston BONNIER.....           | Botanique.                                        |
|                           | DASTRE.....                   | Physiologie.                                      |
|                           | KÉNIGS.....                   | Mécanique phys. et expérimentale.                 |
|                           | VÉLAIN.....                   | Géographie physique.                              |
|                           | GOURSAT.....                  | Calcul différentiel et Calcul intégral.           |
|                           | HALLER.....                   | Chimie organique.                                 |
|                           | JOANNIS.....                  | Chimie (Enseignement P. C. N.).                   |
|                           | JANET.....                    | Physique (Enseignement P. C. N.).                 |
|                           | WALLERANT.....                | Minéralogie.                                      |
|                           | ANDOYER.....                  | Astronomie.                                       |
|                           | PAINLEVÉ.....                 | Mécanique rationnelle.                            |
| Professeurs.....          | HAUG.....                     | Géologie.                                         |
|                           | HOUSSAY.....                  | Zoologie.                                         |
|                           | H. LE CHATELIER.....          | Chimie.                                           |
|                           | Gabriel BERTRAND.....         | Chimie biologique.                                |
|                           | M <sup>me</sup> P. CURIE..... | Physique générale.                                |
|                           | CAULLERY.....                 | Zool. (Évolution des êtres organisés).            |
|                           | C. CHABRIÉ.....               | Chimie appliquée.                                 |
|                           | G. URBAIN.....                | Chimie.                                           |
|                           | Émile BOREL.....              | Théorie des fonctions.                            |
|                           | MARCHIS.....                  | Aviation.                                         |
|                           | Jean PERRIN.....              | Chimie physique.                                  |
|                           | G. PRUVOT.....                | Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.                |
|                           | MATRUCHOT.....                | Botanique.                                        |
|                           | H. ABRAHAM.....               | Physique.                                         |
|                           | CARTAN.....                   | Calcul différentiel et Calcul intégral.           |
|                           | Cl. GUICHARD.....             | Mathématiques générales.                          |
|                           | MOLLIARD.....                 | Physiologie végétale.                             |
|                           | N.....                        | Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.            |
|                           | N.....                        | Histologie.                                       |
|                           | PUISEUX.....                  | Mécanique et Astronomie.                          |
|                           | LEDUC.....                    | Physique.                                         |
|                           | MICHEL.....                   | Minéralogie.                                      |
|                           | HEROUARD.....                 | Zoologie.                                         |
|                           | Léon BERTRAND.....            | Géologie.                                         |
| Professeurs adjoints...   | Rémy PERRIER.....             | Zoologie (Enseignement P. C. N.).                 |
|                           | COTTON.....                   | Physique.                                         |
|                           | LESPIEAU.....                 | Chimie.                                           |
|                           | GENTIL.....                   | Pétrographie.                                     |
|                           | SAGNAC.....                   | Physique (Enseignement P. C. N.).                 |
|                           | PEREZ.....                    | Zoologie (Évolution des êtres organisés).         |
| Secrétaire.....           | D. TOMBECK.                   |                                                   |

A MESSIEURS

PAUL LANGEVIN ET GEORGES URBAIN.

Sincère témoignage de reconnaissance  
et de respectueuse affection.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

---

# PREMIÈRE THÈSE.

---

RECHERCHES

SUR

## L'ÉVOLUTION PHOTOCHEMIQUE

DES ÉLECTROLYTES.

---

### INTRODUCTION.

Ce travail a pour objet d'étudier l'influence des différents facteurs qui interviennent dans certaines réactions photochimiques.

Comme les quantités de matière produites sous l'action des rayonnements usuels sont très minimes, il était nécessaire d'avoir à sa disposition une méthode de mesure (Chap. I) permettant de déceler des masses réagissantes infinitésimales; cette méthode étant fondée sur la détermination de la conductivité électrique, je me suis borné à la photochimie des électrolytes, où j'ai rencontré deux exemples particulièrement nets : d'abord et surtout les acides chloroplatiniques sur lesquels j'insisterai longuement, puis l'acide oxalique en présence de nitrate d'uranyle (Chap. VI).

Le Chapitre II est consacré à une étude préliminaire en rayonnement total : la plupart des mesures ont été faites avec la collaboration de M. Paul Job.

Dans les autres parties de ce travail, l'énergie rayonnante avait une fréquence parfaitement déterminée, et j'ai pu préciser le rôle des principaux facteurs du phénomène : temps, concentration, épaisseur de la couche éclairée, constante d'absorption, température, puissance et fréquence du rayonnement incident.

Enfin, dans un dernier Chapitre, j'examine la théorie des phénomènes photochimiques de Bodenstein et l'application qu'il en a faite aux réactions étudiées ici.

Les présentes recherches ont été effectuées au Laboratoire de M. Georges Urbain, professeur à la Sorbonne; je l'assure de ma vive gratitude pour le bienveillant intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner et je le remercie sincèrement de l'hospitalité cordiale qu'il m'a offerte.

Je suis heureux d'adresser à mon maître M. Paul Langevin, professeur au Collège de France, l'expression de mon affectueux attachement et de toute ma reconnaissance pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués.

---

## CHAPITRE I.

## Méthode de mesure.

1. *Étude des réactions chimiques par la conductivité.* —

Un caractère essentiel des réactions photochimiques est l'extrême petitesse des masses formées sous l'influence des sources de rayonnement que nous savons réaliser. Il faut voir là une des causes qui, jusqu'à présent, ont entravé l'étude *quantitative* de ces phénomènes.

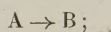
J'ai tout d'abord songé à utiliser les méthodes usuelles de la Chimie analytique, mais celles-ci sont à peu près impraticables, dès que l'on ne se préoccupe pas uniquement de l'état initial et de l'état final du système qui réagit : car, même si l'on prolonge démesurément les temps d'illumination, il faut s'astreindre à de nombreux dosages chimiques, qui ne peuvent jamais fournir qu'une médiocre précision, puisque la mesure des quantités de matière formées résulte de la différence de deux masses généralement très voisines.

Au contraire, il est possible de suivre pas à pas la réaction par une méthode physico-chimique, qui offre le très grand avantage *de ne pas modifier le système qui évolue*. Depuis longtemps, un grand nombre de réactions de la voie humide sont étudiées par des mesures de conductivité; j'ai trouvé dans la détermination de cette grandeur une méthode très commode (§ 7) et d'une précision à peu près illimitée (§ 13), permettant d'étudier les réactions photochimiques au sein des électrolytes.

La conductivité d'une solution étant directement liée à la dissociation électrolytique du corps dissous, il est nécessaire, *pour tirer des renseignements quantitatifs*, d'opérer dans des conditions où le degré de dissociation soit suffisamment bien connu. En particulier, lorsque la

solution est très diluée (solutions *au moins* millimoléculaire), la dissociation électrolytique peut généralement être considérée comme totale et la détermination de la conductivité fournit une mesure immédiate de la masse formée pendant la réaction.

2. *Variation de conductivité et masse formée.* — Considérons, en effet, un système qui évolue chimiquement suivant la réaction (totale ou partielle, peu importe)



les états A et B peuvent être quelconques, avec cette seule hypothèse qu'ils sont constitués par des solutions de non-électrolytes <sup>(1)</sup> et d'électrolytes dont la dissociation électrolytique est pratiquement complète.

Chacun des électrolytes E, dont le mélange constitue les systèmes A et B, possède une certaine conductivité moléculaire  $\mu_E$  (exprimée en unités pratiques : mhos par centimètre), qui est donnée par la relation

$$(1) \quad R_E = \frac{1}{\mu_E} \frac{l}{s},$$

dans laquelle  $R_E$  est la résistance en ohms d'une colonne liquide de longueur égale à  $l$  centimètres, de section égale à  $s$  centimètres carrés et qui *renfermerait*, à l'état dissous, une molécule-gramme du corps E par centimètre cube de solution (concentration moléculaire  $c = 1 \frac{\text{mol-g}}{\text{cm}^3}$ ).

Désignons par  $\mu_A$  ce que nous pouvons appeler la conductivité moléculaire du système A, c'est-à-dire la somme arithmétique

$$\mu_A = \Sigma \mu_E$$

des conductivités moléculaires des différents consti-

---

<sup>(1)</sup> Un non-électrolyte est en effet un cas particulier d'électrolyte dont le degré de dissociation ne varie pas avec la concentration, puisqu'il est toujours nul.

tuants E; adoptons une définition identique pour la conductivité moléculaire  $\mu_B$  du système B.  $\mu_A$  et  $\mu_B$  sont les conductivités moléculaires initiale ( $t = 0$ ) et finale ( $t = \infty$ ).

Supposons que la proportion du système B (qui était nulle pour  $t = 0$ ) devienne  $x$  à l'instant  $t$ ; la proportion du système A passe de 1 à  $(1 - x)$  et, si l'on désigne par  $\mu$  la conductivité moléculaire du système total au même instant  $t$ , on a

$$\mu = (1 - x)\mu_A + x\mu_B,$$

puisque, d'après l'hypothèse posée plus haut, les propriétés de la solution sont additives.

On tire facilement  $x$  de la relation précédente <sup>(1)</sup>

$$(2) \quad x = \frac{\mu - \mu_A}{\mu_B - \mu_A}.$$

Toutes ces conductivités sont directement accessibles à l'expérience.

Seule la mesure de  $\mu_B$  pourrait présenter une difficulté, puisque c'est la conductivité moléculaire du système final B, qui théoriquement ne serait réalisé qu'au bout d'un temps infini. En réalité, il n'en est rien : on peut toujours soumettre un certain volume de solution à un rayonnement particulièrement intense, de telle sorte qu'au bout de temps relativement courts (quelques heures au plus), l'état d'équilibre B se trouve *pratiquement* atteint, ce dont on peut s'assurer par une nouvelle illumination suivie d'une seconde mesure.

En résumé, la relation (2) permet, dans les conditions où nous nous sommes placés, de déterminer à chaque instant  $t$  la composition  $x$  de la solution par une simple mesure de sa conductivité moléculaire  $\mu$ .

---

(1) Marcel BOLL et Paul JOB, *C. R. Acad. Sc.*, t. 154, 1912, p. 881.

3. *Résistance et conductivité.* — En fait, pour déterminer une conductivité moléculaire  $\mu$ , on mesure la résistance  $R$  d'une colonne liquide de longueur  $l$  et de section  $s$ . Si  $c$  est la concentration moléculaire initiale (en  $\frac{\text{mol-g}}{\text{cm}^3}$ ), on a les formules

$$R = \frac{1}{c\mu} \frac{l}{s},$$

$$R_A = \frac{1}{c\mu_A} \frac{l}{s},$$

d'où l'on tire

$$(3) \quad \mu = \mu_A \frac{R_A}{R},$$

relation qui permet de calculer  $\mu$  au moyen de deux mesures de résistances  $R_A$  et  $R$ , en admettant qu'on ait déterminé ou qu'on connaisse par ailleurs la conductivité moléculaire initiale  $\mu_A$ .

On obtiendrait  $\mu_B$  par une relation analogue

$$\mu_B = \mu_A \frac{R_A}{R_B}.$$

Il reste à décrire la méthode dont je me suis servi pour mesurer les résistances  $R$ .

#### 4. Méthodes générales de mesure des conductivités. —

La mesure des conductivités des électrolytes repose sur deux méthodes principales, suivant qu'on utilise :

1° Un courant continu avec des électrodes impolarisables ou des électrodes parasites;

2° Un courant alternatif.

Au premier type se rattache la méthode de M. Lippmann <sup>(1)</sup>, perfectionnée par M. Bouty <sup>(2)</sup>, dans laquelle

(1) LIPPMANN, *C. R. Acad. Sc.*, t. 83, 1876, p. 192.

(2) BOUTY et FOUSSEREAU, *Journ. de Phys.*, 2<sup>e</sup> série, t. IV, 1885, p. 419.

on peut employer, soit un électromètre capillaire, soit un électromètre à quadrants [Sheldon <sup>(1)</sup>]. Les cuves de mesure doivent avoir des formes compliquées, qui ne se prêtent nullement à une illumination du liquide.

Les cuves peuvent être bien plus simples en courant alternatif, mais je n'ai pu appliquer la méthode classique de Kohlrausch <sup>(2)</sup>, car elle n'est susceptible de précision suffisante que pour une résistance convenable (de 500 à 2000 ohms), comme en témoigne toute la série des vases préconisés par l'auteur. Au contraire, dans mes recherches, la résistance de la colonne liquide atteint facilement des valeurs considérables (1 mégohm et plus), car, d'une part, pour obtenir des résultats facilement interprétables, il faut diluer beaucoup les solutions (§ 4); d'autre part, afin d'augmenter le plus possible l'action du rayonnement, il convient de les disposer en couche très mince et en grande surface (§ 16).

A la suite d'essais préliminaires faits avec M. Saphores à l'École de Physique et de Chimie, j'ai été conduit à me servir du courant alternatif avec un électromètre à quadrants comme appareil de zéro <sup>(3)</sup>, et j'ai mis au point une méthode différentielle extrêmement sensible, même dans le cas de résistances considérables (§ 9).

Postérieurement à ces premières recherches, le même montage a été indiqué par M. Villey <sup>(4)</sup> dans sa thèse sur l'électrométrie, et repris ensuite par M. Tournier <sup>(5)</sup>.

### 5. Formule de l'électromètre à quadrants. — Je me bor-

<sup>(1)</sup> SHELDON, *W. A.*, t. XXXIV, 1888, p. 122.

<sup>(2)</sup> KOHLRAUSCH, *Pogg. Ann.*, t. CLIX, 1876, p. 233; *W. A.*, t. VI, 1879, p. 1 et 145; t. XXVI, 1885, p. 161, etc.

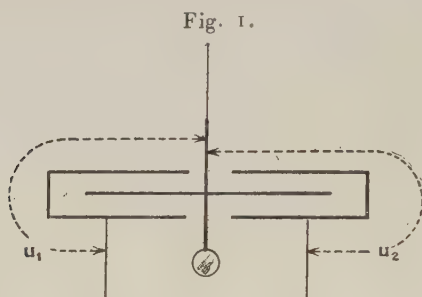
<sup>(3)</sup> Marcel BOLL, *C. R. Acad. Sc.*, t. 154, février 1912, p. 349.

<sup>(4)</sup> Jean VILLEY, *Thèse de Paris*, juin 1912, p. 78.

<sup>(5)</sup> Marcel TOURNIER, *C. R. Acad. Sc.*, t. 155, 1912, p. 1242.

nerai ici à reprendre rapidement la théorie élémentaire de l'électromètre <sup>(1)</sup>.

La figure 1 représente schématiquement l'électromètre en projection verticale. Désignons par  $u_1$  la différence de potentiel entre l'aiguille et l'une des paires de



quadrants ; par  $u_2$  la différence de potentiel entre l'aiguille et l'autre paire de quadrants. Soient  $C_1$  et  $C_2$  les capacités des systèmes formés par l'aiguille d'une part et chacune des paires de quadrants d'autre part.

Lorsqu'on applique les différences de potentiel  $u_1$  et  $u_2$ , l'aiguille tourne d'un angle  $\alpha$  et il suffit d'écrire qu'il y a équilibre entre le couple de torsion du fil de suspension  $\Gamma_t$  et le couple d'origine électrostatique  $\Gamma_e$ . Le premier de ces couples est de la forme

$$\Gamma_t = -\tau\alpha,$$

où  $\tau$  est le coefficient de torsion du fil, c'est-à-dire le couple qu'il faudrait lui appliquer pour le tordre d'un radian. Le second couple se tire de la relation

$$d\omega = \Gamma_e d\alpha,$$

en désignant par  $\omega$  la somme des énergies potentielles

---

<sup>(1)</sup> On trouvera des détails complémentaires sur cette théorie dans Marcel MOULIN, *Le Radium*, t. IV, 1907, p. 145. L'électromètre employé ici (type Moulin) s'y trouve complètement décrit.

électrostatiques des corps en présence :

$$w = \frac{1}{2} C_1 u_1^2 + \frac{1}{2} C_2 u_2^2.$$

Si les déplacements ont lieu à potentiels constants, il vient

$$dw = \frac{1}{2} u_1^2 dC_1 + \frac{1}{2} u_2^2 dC_2,$$

et par suite

$$\Gamma_e = \frac{1}{2} u_1^2 \frac{dC_1}{d\alpha} + \frac{1}{2} u_2^2 \frac{dC_2}{d\alpha}.$$

D'ailleurs, d'après la construction même de l'appareil, on a sensiblement

$$(4) \quad \frac{dC_1}{d\alpha} = - \frac{dC_2}{d\alpha},$$

ce qui donne

$$\Gamma_e = \frac{1}{2} \frac{dC_1}{d\alpha} (u_1^2 - u_2^2),$$

et, en écrivant que la somme des moments  $\Gamma_e$  et  $\Gamma_t$  par rapport à l'axe du fil est nulle, il vient finalement

$$(5) \quad \alpha = \frac{1}{2\tau} \frac{dC_1}{d\alpha} (u_1^2 - u_2^2),$$

ou, si l'on préfère,

$$(6) \quad \alpha = A(u_1^2 - u_2^2),$$

A étant une constante qui dépend des dimensions de l'appareil employé.

6. *Emploi en courant alternatif.* — 1° En courant continu, les termes  $u_1$  et  $u_2$  de la formule précédente représentent les différences de potentiel entretenues.

2° En courant alternatif, la formule (6) devient

$$\alpha = \frac{A}{T} \int_0^T (u_1^2 - u_2^2) dt,$$

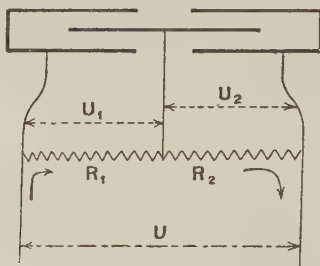
où  $t$  est le temps et  $T$  la période du courant; et par suite

$$(7) \quad \alpha = A(U_1^2 - U_2^2),$$

en désignant par  $U_1$  et  $U_2$  les valeurs efficaces des différences de potentiel appliquées.

7. *Méthode de zéro; montage différentiel* <sup>(1)</sup>. — En particulier, les différences de potentiel  $U_1$  et  $U_2$  peuvent être prises sur deux résistances  $R_1$  et  $R_2$  traversées par

Fig. 2.



un même courant alternatif d'intensité efficace  $I$  (fig. 2); la relation précédente devient alors

$$(8) \quad \alpha = A I^2 (R_1^2 - R_2^2);$$

et, si l'on règle l'une des résistances ( $R_2$  par exemple) de telle sorte que l'aiguille reste constamment au zéro ( $\alpha = 0$ ), l'équilibre ne sera atteint que si

$$(9) \quad R_1 = R_2.$$

Ce montage convient parfaitement à la mesure de la résistance d'un électrolyte, qu'on dispose en  $R_1$ ; une boîte de résistance  $R_2$  permet de rétablir l'équilibre.

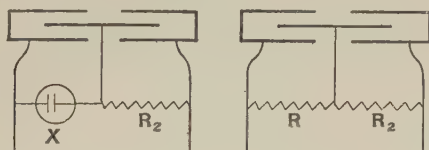
---

<sup>(1)</sup> J'ai retrouvé le principe de ce dispositif parmi les nombreux montages indiqués par ORLICH (*Z. für Instrumentenkunde*, 1909, p. 33), mais il n'a jamais été employé, à ma connaissance, en courant alternatif, pour des mesures de résistances.

Nous reviendrons bientôt sur la sensibilité de cette méthode (§ 9).

8. *Modifications au montage précédent.* — 1° Pour établir l'égalité (9), je me suis appuyé sur la condition (4) qui n'est en général remplie qu'assez approximativement. Lorsqu'on veut faire des mesures *absolues* précises, il y a intérêt à opérer *par double pesée* : on équilibre la résistance liquide X par une résistance réglable  $R_2$ , puis, sans toucher à  $R_2$ , on remplace la résistance X par une résistance réglable R (fig. 3). Dans ces conditions, même si

Fig. 3.



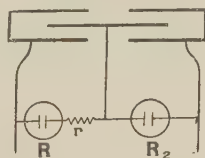
l'électromètre est défectueux, on a nécessairement l'égalité

$$X = R.$$

Cette variante n'a presque jamais été employée dans ces recherches, où je pouvais le plus souvent me contenter de mesures relatives.

2° Au contraire, il y avait intérêt à éliminer l'influence de la self-induction et de la capacité des résistances de

Fig. 4.



mesure. On emploie pour cela deux cuves électrolytiques identiques (fig. 4), l'une R dont la résistance varie par

suite de la réaction chimique; l'autre de résistance  $R_2$  très voisine de  $R$  et parfaitement constante : ce sera par exemple une solution de chlorure de potassium. Dans l'étude des phénomènes photochimiques, on pourra disposer en  $R$  et en  $R_2$  deux solutions identiques et soumettre l'une des deux ( $R$  par exemple) à l'action du rayonnement.

Bref,  $R_2$  reste fixe et  $R$  varie à chaque instant. On rétablit l'équilibre au moyen d'une petite résistance additionnelle réglable  $r$  et l'on a, en appliquant la formule (9),

$$R + r = R_2,$$

d'où l'on tire  $R$  et par suite  $\mu$ , d'après (3).

Ce dispositif donne d'excellents résultats; il permet d'éliminer les influences parasites, notamment celle des faibles variations de température, inévitables si les expériences durent assez longtemps : il suffit de placer les deux cuves  $R$  et  $R_2$  côte à côte dans un même thermostat. C'est ce dernier montage auquel convient plus particulièrement la dénomination de *différentiel*, puisqu'il rend possible la comparaison de deux cas qui ne présentent aucune autre différence que celle relative au problème spécial que l'on veut étudier.

3° Enfin, il peut être utile parfois de mesurer des résistances considérables  $X$  (de l'ordre de 50 ou de 100 mégohms), alors qu'on ne dispose que de boîtes de résistances  $R$  de 1 mégohm ou moins. Un potentiomètre de résistance  $(a + b)$  est disposé comme l'indique la figure 5 et l'on conçoit que la résistance supplémentaire  $b$  *aidera* la résistance  $R$ , si celle-ci est trop faible pour rétablir l'équilibre.

D'ailleurs, le calcul est immédiat. Désignons par  $i_1$  et  $i_2$  les courants dérivés et par

$$I = i_1 + i_2$$

l'intensité totale. D'après la relation (7), l'appareil restera au zéro si

$$bI + Ri_1 = Xi_1.$$

D'autre part,

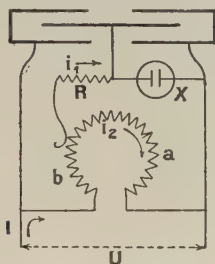
$$ai_2 = (R + X)i_1$$

et l'on tire  $X$  de ces trois équations :

$$X = \frac{R(a+b) + ab}{a-b}.$$

Telle est la relation qui donne dans ce cas la résistance qu'on se propose de mesurer.

Fig. 5.



Souvent on peut prendre  $a$  et  $b$  petits vis-à-vis de  $R$  et de  $X$ , et il vient

$$X = \frac{R(a+b)}{a-b}.$$

Ainsi, par exemple, si  $a = 5200$  ohms et  $b = 4800$  ohms,  $R$  étant de 1 mégohm, la résistance  $X$  est très sensiblement égale à 25 mégohms.

9. *Calcul de la sensibilité à la résistance.* — Dans les présentes recherches, je me suis servi du montage exclusivement pour des mesures de conductivités d'électrolytes. Ce qui est intéressant de connaître, c'est la sensibilité à la résistance, c'est-à-dire la rotation  $d\alpha$  de l'ai-

guille qui correspond à une variation  $dR$  de résistance.

Je me bornerai à calculer la sensibilité  $\frac{d\alpha}{dR}$  du montage primitif (§ 7); le calcul dans les autres variantes s'en déduit immédiatement. Pour simplifier, nous supposerons que les deux résistances  $R_1$  et  $R_2$  (*fig. 2*) sont égales entre elles et égales à une certaine valeur  $R$ . Si l'une d'elles, pour une raison quelconque, augmente de  $dR$ , l'aiguille tourne d'un angle  $d\alpha$  qu'on obtient par application de la relation (8)

$$\begin{aligned} d\alpha &= AI^2[(R + dR)^2 - R^2] \\ &= 2ARI^2 dR, \end{aligned}$$

d'où l'on tire

$$(10) \quad \frac{d\alpha}{dR} = A \cdot 2R \cdot I^2$$

ou bien (*fig. 2*)

$$(11) \quad \frac{d\alpha}{dR} = AUI,$$

puisque, d'après la loi d'Ohm,

$$U = 2RI.$$

1° L'expression de la sensibilité sous la forme (11) montre qu'il faut employer de grandes différences de potentiel  $U$  et des courants  $I$  aussi intenses que possible.

*a.* On est limité dans les valeurs qu'on peut donner à  $U$  par les couples parasites d'origine électrostatique (Hopkinson, Gouy, etc.), qui ont des effets perturbateurs gênants dès que  $U$  atteint 200 volts. En fait, les différences de potentiel généralement employées furent de 30 à 60 volts efficaces.

*b.* On ne peut pas utiliser des courants  $I$  trop intenses, car le dégagement de chaleur par effet Joule élèverait d'une quantité notable la température de l'électrolyte et ferait varier sa résistance. La deuxième variante

(§ 8, 2°) permet d'éliminer à peu près complètement cette influence, et l'intensité pourrait à la rigueur atteindre un milliampère ou même un centième d'ampère. En fait, les courants n'ont jamais dépassé  $10^{-4}$  ampère efficace.

2° Sous la forme (10), on voit que, pour une intensité  $I$  donnée, la sensibilité  $\frac{d\alpha}{dR}$  est d'autant plus grande que la résistance  $R$  est plus considérable, c'est-à-dire, pour une cuve électrolytique donnée, que l'électrolyte est plus dilué. Cette conséquence est très importante au point de vue pratique : on pourra employer des solutions aussi étendues que l'on voudra; comme nous l'avons vu (§ 2), les variations de conductivités seront proportionnelles aux masses formées et donneront, par suite, une mesure directe de la réaction chimique dont la solution est le siège.

10. *Autre expression de la sensibilité.* — En réalité, on ne mesure pas des angles  $d\alpha$ , mais des déplacements  $dl$  d'un spot sur une échelle placée à  $L$  centimètres du miroir de l'électromètre. Ces grandeurs sont liées par la formule

$$dl = 2L d\alpha,$$

et il vient

$$(12) \quad \frac{dl}{dR} = 2LA \frac{U^2}{2R} = B \frac{U^2}{2R},$$

où

$$(13) \quad B = 2LA = \frac{L}{\tau} \frac{dC_1}{d\alpha},$$

d'après la valeur de  $A$  donnée par les relations (5) et (6).

#### 11. *Ordre de grandeur de la constante $B$ de l'électromètre.*

— 1° Dans l'électromètre Curie, modifié par M. Moulin (1),

---

(1) Marcel MOULIN, *Le Radium*, t. IV, 1907, p. 145.

les quadrants supérieurs et inférieurs sont distants de  $0^{\text{cm}},3$ ; l'aiguille en mica argenté a  $3^{\text{cm}}$  de rayon. Le terme  $\frac{dC_1}{dx}$  est égal à quatre fois l'augmentation de capacité qui a lieu lorsqu'un secteur de l'aiguille d'angle égal à un radian se met en regard d'un des quadrants; par suite,

$$\frac{dC_1}{dx} = \frac{4 \times \frac{9}{2}}{4\pi \times 0,15} = 9,5 \text{ U. E. S.}$$

2°  $\tau$  est le coefficient de torsion du fil, constitué par un ruban en bronze phosphoreux long de  $40^{\text{cm}}$  et de section égale à  $0^{\text{cm}},008$  sur  $0^{\text{cm}},0045$ . Ce coefficient  $\tau$  est sensiblement égal à  $0,02$  C.G.S., autrement dit l'extrémité du fil tournerait de 50 radians, si on lui appliquait une force de 1 dyne à l'extrémité d'un bras de levier de  $1^{\text{cm}}$ .

3° Enfin il y a intérêt à augmenter la distance  $L$  du miroir à l'échelle. La forme du fil de suspension assure une grande fixité de zéro, et l'on peut prendre  $L$  égal à  $12^{\text{m}}$ . (Une telle distance est obtenue facilement en faisant réfléchir deux fois le rayon lumineux sur des miroirs plans fixés aux murs de la salle.) Le miroir porté par l'électromètre avait un rayon de  $2^{\text{m}}$ ; il était éclairé par un filament de lampe Nernst et c'est l'image du bord de ce filament qui servait de point de repère sur l'échelle.

Ceci posé, on tire facilement de (13) la valeur de  $B$  :

$$B = \frac{1200}{0,02} \times \frac{9,5}{90000} = 6,5.$$

(Le facteur  $\frac{1}{90000}$  provient de ce que, dans la formule (12), la différence de potentiel  $U$  est exprimée en volts : 1 volt = 300 U.E.S.)

12. *Vérification expérimentale.* — L'électromètre a été étalonné par la méthode idiostatique, qui a donné de bons résultats.

D'autre part, la constante B a été déterminée expérimentalement au moyen de la formule (12). Dans cette expérience, on avait  $U = 100$  volts et  $2R = 1$  mégohm <sup>(1)</sup>; lorsqu'on faisait varier l'une des résistances d'une quantité  $dR = 10$  ohms, le déplacement du spot était de  $dl = 1$  cm; par suite,

$$B = \frac{1}{10} \frac{10^6}{10^4} = 10.$$

Étant données les incertitudes du calcul esquissé au paragraphe précédent, l'accord entre ces deux valeurs de B est satisfaisant.

13. *Sensibilité de la méthode à la masse formée.* — Pour se rendre compte dès maintenant de la très grande sensibilité de la méthode, j'indiquerai, à titre d'exemple, une expérience sur l'acide tétrachloroplatinique. Les mesures ont porté sur  $1$  cm<sup>3</sup> de solution dix-millimoléculaire, c'est-à-dire renfermant en tout  $4 \times 10^{-5}$  gramme. La résistance variant de  $R_A = 700\,000$  ohms à  $R_B = 170\,000$  ohms et la différence de potentiel appliquée était de  $U = 60$  volts. La variation de résistance  $dR$ , correspondant à un déplacement du spot  $dl = 0$  cm, <sub>12</sub> est donnée par la relation (12) :

$$dR = \frac{2R \, dl}{BU^2} = \frac{1,5 \times 10^6 \times 0,1}{10 \times 3600} = 4 \text{ ohms,}$$

et, comme la variation totale de résistance est de  $500\,000$  ohms, on peut déceler des variations  $dm$  de masses :

$$dm = 4 \cdot 10^{-5} \times \frac{4}{500\,000} = 3 \times 10^{-10} \text{ g,}$$

c'est-à-dire de l'ordre du dix-millionième de milligramme. On pourrait au besoin avoir une sensibilité encore 20 fois

---

<sup>(1)</sup> En fait,  $510\,200$  ohms équilibraient  $500\,000$  ohms (§ 8, 1°).

plus grande en augmentant les valeurs choisies pour U et pour I. Naturellement, toutes les autres circonstances, et notamment la température, doivent être réglées en conséquence. On peut par exemple calculer à quelle variation de température correspond une variation

$$\frac{dR}{R} = \frac{4}{700\,000} = \frac{1}{200\,000}.$$

Les électrolytes ont un coefficient de température d'environ 0,02, c'est-à-dire que leur résistance diminue d'environ 2 pour 100 par degré. La température devrait donc être réglée à  $\frac{4}{4000}$  degré et l'on ne peut espérer arriver à ce résultat que par le montage différentiel (§ 8, 2°), en plaçant deux cuves identiques côte à côte dans le même thermostat.

14. *Avantages d'une grande sensibilité.* — Mais, même quand une telle sensibilité n'est pas nécessaire, l'avantage d'un couple électrostatique puissant est considérable :

1° Le courant peut alors ne passer dans les cuves que pendant un temps très court (de l'ordre de la seconde) et néanmoins le spot part franchement à droite ou à gauche. Dans ces conditions, l'échauffement de l'électrolyte, par suite de l'effet Joule, est inappréciable, et l'on peut faire passer des courants relativement intenses.

2° La fréquence du courant alternatif peut alors être relativement faible (de l'ordre de 50 périodes par seconde), ce qui a pour effet d'éliminer l'effet de la self-induction et de la capacité, tout en n'occasionnant aucune polarisation sensible aux électrodes.

15. *Source d'électricité; précautions à prendre.* — Il est bien évident que, pour mesurer avec précision des résistances de l'ordre de mégohm et plus, il faut avoir un circuit parfaitement isolé. Les boîtes de résistance, les

fils de connexion et l'électromètre sont portés par des petits blocs de paraffine.

L'aiguille de l'électromètre est réunie à la cage de l'appareil; j'ai reconnu qu'il était préférable de maintenir cette cage isolée: on évite ainsi toute perturbation dans la mesure, lorsqu'un point quelconque du circuit se trouve accidentellement réuni au sol.

Dans ces conditions, il y a avantage à produire soi-même son courant alternatif, l'un des pôles du secteur étant en général mis à la terre.

Je me suis servi d'un petit alternateur accouplé <sup>(1)</sup> à un petit moteur à courant continu qui absorbait environ 300 watts (110 volts  $\times$  3 ampères) et qui n'était mis en marche qu'au moment des mesures. Le petit alternateur reposait lui aussi sur des cales en paraffine et fournissait une différence de potentiel efficace de 30 à 60 volts avec une fréquence pouvant varier de 40 à 150 périodes par seconde.

La cuve, où se produit la réaction photochimique (§ 16), se trouve dans une chambre noire attenant à la salle de mesure; le thermostat employé était un calorimètre de Berthelot, noirci intérieurement, et dans lequel on versait de l'huile de vaseline, qui est parfaitement isolante au point de vue électrostatique.

La forme de la cuve (qui sera décrite au Chapitre suivant, § 16) ne permettait guère l'agitation automatique du liquide du thermostat, et les nécessités de l'isolement électrique m'ont obligé à renoncer à l'emploi d'un régulateur de température.

La température du thermostat variait d'ailleurs très peu, au plus de 0°,2 par jour et bien des mesures n'ont duré que 2 ou 3 minutes (Chap. III et suiv.); la chambre

---

(1) Les deux arbres sont simplement reliés par un bout de tube de caoutchouc à vide.

noire, de très grandes dimensions, amortissait beaucoup les variations extérieures de température.

Les cuves de mesure étant remplies, on les abandonnait jusqu'à ce que leur résistance ne variât plus d'une façon sensible; c'est alors qu'on mettait en marche un chronomètre, en même temps qu'on démasquait brusquement une ouverture pratiquée dans le mur mitoyen, dans le but d'envoyer sur la solution un faisceau de rayonnement total (Chap. II) ou de rayonnement monochromatique (Chap. III). On suivait *du dehors*, par des mesures de résistances, l'évolution du système, ayant ainsi pris toutes les précautions pour n'agir sur lui que par le facteur *énergie rayonnante*.

---

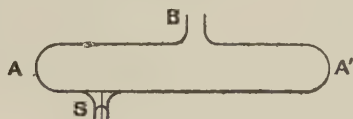
## CHAPITRE II.

## Expériences préliminaires en rayonnement total.

16. *Cellule photochimique.* — Après bien des tâtonnements, j'ai été conduit à préférer des cuves de mesure en verre soufflé aux cuves en verre collé (qui ne sont pas toujours bien étanches) et à faire pénétrer le rayonnement par le haut, c'est-à-dire par la surface libre du liquide : dans ces conditions, il n'y a pas lieu de s'occuper des précipités ou des bulles gazeuses qui pourraient se former et adhérer à la face d'entrée.

Un tube de verre de 1<sup>cm</sup> de diamètre intérieur est d'abord fermé et soufflé en A et en A' au moyen d'un tube auxiliaire B, la distance AA' étant d'environ 6<sup>cm</sup> (fig. 6); puis on souffle les doubles soudures S et S', en

Fig. 6.

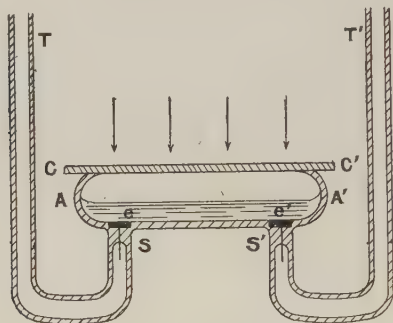


s'arrangeant de façon que les deux électrodes de platine *e* et *e'* (fig. 7) ne dépassent pas. On recuit le tube et l'on use ensuite la partie supérieure à l'émeri, en ayant soin de le remplir au préalable de collodion assez épais qu'on laisse sécher, car les parcelles d'émeri, arrivant au contact des doubles soudures, les font inmanquablement casser. Enfin, on soude les tubes T et T' et la cellule a la forme représentée par la figure 7.

Les tubes T et T' sont complètement remplis de mer-

cure, dans lequel plongent les deux fils de cuivre, conducteurs du courant. Le rayonnement se propage dans la direction indiquée par les flèches.

Fig. 7.



On verse dans la cuve un volume de solution qui peut varier entre  $0^{\text{cm}^3},5$  et  $3^{\text{cm}^3}$ .

Lorsque l'expérience est de courte durée, il n'y a aucun inconvénient à laisser la cellule ouverte. Sinon, on la ferme par une mince lame de quartz  $CC'$  destinée à éviter l'évaporation : le plus souvent la lame était simplement posée sur la partie rodée. Pour des mesures particulièrement longues, on enduit le rodage d'un peu de vaseline et l'on appuie doucement la lame : la fermeture est pratiquement hermétique.

La cuve est maintenue en  $T$  et  $T'$  au moyen de deux supports spéciaux en bois, par l'intermédiaire de bouts de tube de caoutchouc à vide, et elle plonge jusqu'en  $AA'$  dans l'huile de vaseline du thermostat décrit précédemment (§ 15).

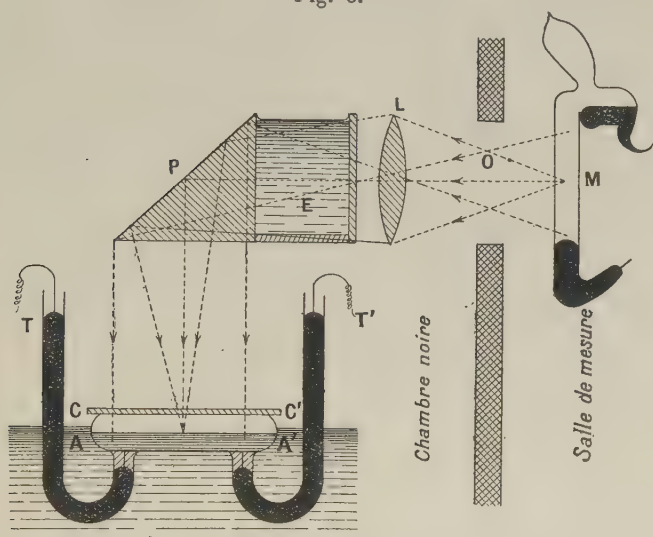
**17. Montage optique.** — La source de rayonnement utilisée dans ces premières expériences est une lampe en quartz à vapeur de mercure, verticale, avec une ampoule

de condensation (1). La longueur de l'arc est de 9<sup>cm</sup> et son diamètre de 1<sup>cm</sup>,4. Son régime habituel fut de

$$35 \text{ volts} \times 3 \text{ ampères} = 105 \text{ watts.}$$

L'examen des résultats obtenus montre que son émission est d'une constance absolument remarquable.

Fig. 8.



Le dispositif optique employé est représenté par la figure 8, en coupe verticale. L'arc au mercure M est placé dans un coin de la salle de mesure (2) et les autres appareils de la figure sont dans la chambre noire (§ 15); le rayonnement émis tombe sur une lentille L en quartz de diamètre égal à 5<sup>cm</sup> et de distance focale aussi faible que possible (13<sup>cm</sup>,5) pour ne pas donner une longueur

(1) Cette lampe a été construite sur les indications de M. Édouard Urbain en vue de mes expériences: je lui adresse, à cette occasion, mes bien cordiaux remerciements.

(2) On s'en protège par des écrans en bois.

exagérée au système; les rayons sont renvoyés verticalement par un prisme de quartz P à réflexion totale, rectangle isocèle ( $5^{\text{cm}} \times 5^{\text{cm}}$ ) et l'on règle l'ensemble de façon que l'image optique de l'arc M se forme dans le liquide placé dans la cellule AA': c'est dans ces conditions que l'énergie reçue est maximum.

En envoyant le rayonnement total dans la cuve de mesure, on aurait pu craindre que les radiations infrarouges (qui représentent environ les 0,98 de l'énergie totale) produisent dans la solution une élévation de température capable de fausser les mesures de résistance. C'est dans ce but que j'ai interposé une épaisseur E de  $3^{\text{cm}}$  d'eau, dans une sorte de cuve dont la face postérieure est la face d'entrée du prisme P et dont la face antérieure est en quartz <sup>(1)</sup>. Ainsi que MM. Fabry et Buisson l'ont montré <sup>(2)</sup>, une couche de quelques centimètres d'eau laisse passer le spectre ultraviolet, mais absorbe à peu près complètement les radiations infrarouges.

18. *Marche d'une expérience.* — Lorsque la résistance  $R_A$  du liquide AA' est devenue constante, on démasque brusquement l'ouverture O (fig. 8), en mettant en marche un chronomètre. Puis on suit en fonction du temps  $t$  la résistance R de la cuve. La relation (3) permet de déduire, à chaque instant, la conductivité moléculaire  $\mu$  et l'on tire de la formule (2) la proportion détruite  $(1-x)$  du système initial. La masse totale  $m$  détruite au temps  $t$  dans  $1^{\text{cm}^3}$  de solution est égale à

$$(14) \quad m = c \mathfrak{N} (1-x),$$

où  $c$  est la concentration moléculaire en  $\frac{\text{mol-g}}{\text{cm}^3}$  et  $\mathfrak{N}$  la masse moléculaire du corps étudié.

<sup>(1)</sup> Naturellement les autres parois peuvent être en verre.

<sup>(2)</sup> FABRY et BUISSON, *C. R. Acad. Sc.*, t. 152, 1911, p. 1840.

On avait donc immédiatement la masse formée en fonction du temps

$$m = f(t).$$

19. *Application des lois de la cinétique chimique.* — Il était naturel de songer à appliquer à ces phénomènes les lois de la cinétique chimique que je vais rappeler rapidement :

1° Lorsqu'une réaction chimique est unimoléculaire (explosions de molécules), les chances que les molécules ont d'exploser sont évidemment proportionnelles à leur nombre, ce qui conduit à écrire

$$dm = K_1 m dt,$$

où  $K_1$  est une certaine constante, le coefficient de vitesse de la réaction supposée unimoléculaire.

D'après (14), on peut écrire

$$-dx = K_1(1-x) dt,$$

et, en intégrant entre  $t=0$  et  $t$ , et entre  $x=0$  et  $x$ , on en tire

$$(15) \quad \text{Log} \frac{1}{1-x} = K_1 t \quad (\text{courbe logarithmique}),$$

c'est-à-dire que, d'après (2), on doit avoir

$$(16) \quad \frac{1}{t} \text{Log} \frac{\mu_B - \mu_A}{\mu_B - \mu} = K_1 = \text{const.},$$

si la réaction est unimoléculaire.

2° Au contraire, dans le cas d'une réaction bimoléculaire (chocs de molécules), les chances d'une réaction, c'est-à-dire les chances qu'ont les différentes molécules de rencontrer une quelconque des autres, sont proportionnelles au carré du nombre total des molécules, et, par suite, on a

$$dm = K_2 m^2 dt,$$

où  $K_2$  est le coefficient de vitesse de la réaction supposée bimoléculaire. En tenant compte de (14), il vient

$$(17) \quad -dx = K_2 c(1-x)^2 dt,$$

d'où, en intégrant entre les mêmes limites que précédemment,

$$(18) \quad \frac{cx}{1-x} = K_2 t \quad (\text{hyperbole})$$

ou bien, d'après (2),

$$(19) \quad \frac{1}{t} \frac{c(\mu - \mu_A)}{\mu_B - \mu} = K_2 = \text{const.}$$

pour une réaction bimoléculaire.

Nous verrons (§ 21) que les relations (16) et (19) permettent de décider, avec suffisamment de précision, de l'ordre d'une réaction. Il est inutile de rappeler ici les autres lois de la cinétique chimique (réactions partielles, successives, trimoléculaires, etc.) qui n'ont pas trouvé d'application au cours de ces recherches.

20. *Les acides chloroplatiniques.* — Kohlrausch <sup>(1)</sup> a montré que les solutions diluées d'acide (hexa)chloroplatinique  $\text{PtCl}_6\text{H}^2$  et d'acide tétrachloroplatinique  $\text{PtCl}_4(\text{OH})^2\text{H}^2$  diminuent très rapidement de résistance sous l'influence de la lumière. Il a même fait quelques mesures à ce sujet; mais, d'une part, il opérait dans des conditions de rayonnement mal définies (lumière du jour) et, d'autre part, ses solutions étaient trop concentrées pour pouvoir déduire des résultats quantitatifs.

Nous avons étudié en lumière totale, M. Paul Job et moi <sup>(2)</sup>, la photochimie des différents acides de la série

<sup>(1)</sup> KOHLRAUSCH, *Zeitschrift für phys. Chem.*, t. XXXIII, 1900, p. 257.

<sup>(2)</sup> Marcel BOLL et Paul JOB, *C. R. Acad. Sc.*, t. 154, 1912, p. 881 et t. 155, 1912, p. 826.

chloroplatinique :

|                                             |                             |
|---------------------------------------------|-----------------------------|
| $\text{PtCl}^6\text{H}^2$ .....             | acide hexachloroplatinique  |
| $\text{PtCl}^5(\text{OH})\text{H}^2$ ....   | acide pentachloroplatinique |
| $\text{PtCl}^4(\text{OH}^2)\text{H}^2$ .... | acide tétrachloroplatinique |
| .....                                       | (inconnu)                   |
| $\text{PtCl}^2(\text{OH})^4\text{H}^2$ .... | acide dichloroplatinique    |
| $\text{PtCl}(\text{OH})^5\text{H}^2$ ....   | acide monochloroplatinique  |

La préparation et la constitution de ces acides ont été indiquées par Miolati et ses élèves (1). Ils se préparent tous à partir de l'acide hexachloroplatinique.

1° On obtient de l'acide hexachloroplatinique pur en traitant à froid la mousse de platine par de l'acide chlorhydrique en présence de chlore (2).

2° Ce premier acide, chauffé vers 100° dans le vide en présence de potasse fondue, se transforme en acide pentachloroplatinique.

3° L'acide hexachloroplatinique, chauffé vers 300°, dans un courant de chlore (ou d'acide chlorhydrique), perd de l'acide chlorhydrique et donne le tétrachlorure de platine  $\text{PtCl}^4$ , qui, en se dissolvant dans l'eau, subit la réaction



Cet acide tétrachloroplatinique, dont l'évolution photochimique est très régulière, a été le plus souvent employé au cours de ces recherches.

4° On obtient une solution d'acide dichloroplatinique en faisant bouillir l'acide tétrachloroplatinique avec de l'ammoniaque



5° Enfin il se précipite du monochloroplatinate de baryum (3), quand on expose à la lumière une solution

(1) *Zeitschrift für anorg. Chemie*, t. XXII, 1900, p. 445; t. XXVI, 1901, p. 209; t. XXXIII, 1903, p. 251.

(2) PIGEON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. II, 1894, p. 433.

(3) HERSCHEL, *Phil. Mag.*, t. I, p. 58.

d'hexachloroplatinate de baryum; ce précipité, traité par l'acide sulfurique, donne une solution d'acide monochloroplatinique.

21. *Résultats expérimentaux.* — Les Tableaux suivants résument les résultats expérimentaux obtenus : les mesures ont porté sur  $1\text{ cm}^3$  de solution dix-millimoléculaire <sup>(1)</sup>  $c = 10^{-7} \frac{\text{mol-g}}{\text{cm}^3}$ . Dans chaque Tableau, on a indiqué les temps en heures, les temps  $t$  en secondes <sup>(2)</sup>, les résistances  $R$  en ohms, les conductivités moléculaires  $\mu$  (en  $\frac{\text{mhos}}{\text{cm}}$ ) ramenées à  $18^\circ$ , les proportions  $(1-x)$  du système initial (acide primitif) et enfin les deux coefficients  $K_1$  et  $K_2$  (§ 19).

1° ACIDE TÉTRACHLOROPLATINIQUE (temp. =  $14^\circ, 7$ ).

| Heures.       | $t$<br>en sec. | R<br>en ohms. | $\mu$<br>en $\frac{\text{mhos}}{\text{cm}}$ . | $1-x$ . | $K_1$ .             | $K_2$ .         |
|---------------|----------------|---------------|-----------------------------------------------|---------|---------------------|-----------------|
| 0....         | 0              | 782 000       | $415 \cdot 10^3$                              | 1,000   | "                   | "               |
| 1....         | 3 600          | 400 500       | 811                                           | 0,572   | $155 \cdot 10^{-3}$ | $20 \cdot 10^2$ |
| 2....         | 7 200          | 343 500       | 945                                           | 0,427   | 117                 | 19              |
| 3....         | 10 800         | 314 500       | 1030                                          | 0,335   | 101                 | 18              |
| 4....         | 14 400         | 298 500       | 1087                                          | 0,273   | 88                  | 19              |
| 5....         | 18 000         | 288 000       | 1126                                          | 0,231   | 80                  | 18              |
| 6....         | 21 600         | 280 500       | 1153                                          | 0,201   | 73                  | 18              |
| 7....         | 25 200         | 276 000       | 1175                                          | 0,178   | 69                  | 18              |
| 8....         | 28 800         | 271 000       | 1193                                          | 0,158   | 64                  | 19              |
| 9....         | 32 400         | 268 500       | 1207                                          | 0,144   | 60                  | 18              |
| 10....        | 36 000         | 266 500       | 1216                                          | 0,132   | 56                  | 18              |
| 11....        | 39 600         | 264 500       | 1227                                          | 0,121   | 53                  | 18              |
| 12....        | 43 200         | 262 500       | 1235                                          | 0,113   | 49                  | 18              |
| $\infty$ .... | $\infty$       | 242 000       | 1340                                          | 0,000   | "                   | "               |

<sup>(1)</sup> La plupart du temps, il n'y a pas lieu de s'occuper outre mesure de la pureté de l'eau employée, puisque les mesures sont différentielles; une eau, dont la conductivité est de 10 à 100 fois plus faible que celle de la solution, convient bien.

<sup>(2)</sup> Il vaut généralement mieux étendre les solutions au moment de s'en servir, car les solutions très diluées évoluent très lentement dans l'obscurité. Une solution centimoléculaire ( $c = 10^{-5} \frac{\text{mol-g}}{\text{cm}^3}$ ), au contraire, se conserve indéfiniment.

## 2° ACIDE HEXACHLOROPLATINIQUE (temp. = 13°, 8).

| Heures.       | $t$<br>en sec. | R<br>en ohms. | $\frac{\mu}{\text{cm}}$<br>en mhos. | $1 - x$ . | $K_1$ .             | $K_2$ .         |
|---------------|----------------|---------------|-------------------------------------|-----------|---------------------|-----------------|
| 0....         | 0              | 464 000       | $700 \cdot 10^3$                    | 1,000     | "                   | "               |
| 1....         | 3 600          | 251 000       | 1292                                | 0,572     | $155 \cdot 10^{-3}$ | $20 \cdot 10^2$ |
| 2....         | 7 200          | 210 200       | 1544                                | 0,388     | 130                 | 21              |
| 3....         | 10 800         | 193 800       | 1673                                | 0,295     | 112                 | 21              |
| 4....         | 14 400         | 186 000       | 1748                                | 0,239     | 100                 | 21              |
| 5....         | 18 000         | 179 900       | 1805                                | 0,199     | 89                  | 21              |
| 6....         | 21 600         | 177 500       | 1829                                | 0,172     | 80                  | 21              |
| 7....         | 25 200         | 174 400       | 1860                                | 0,159     | 72                  | 20              |
| 8....         | 28 800         | 172 100       | 1887                                | 0,140     | 67                  | 21              |
| 9....         | 32 400         | 170 200       | 1908                                | 0,125     | 64                  | 21              |
| 10....        | 36 000         | 168 500       | 1925                                | 0,112     | 60                  | 21              |
| 11....        | 39 600         | 167 300       | 1940                                | 0,102     | 55                  | 21              |
| 12....        | 43 200         | 166 400       | 1950                                | 0,094     | 53                  | 21              |
| $\infty$ .... | $\infty$       | 156 000       | 2080                                | 0,000     | "                   | "               |

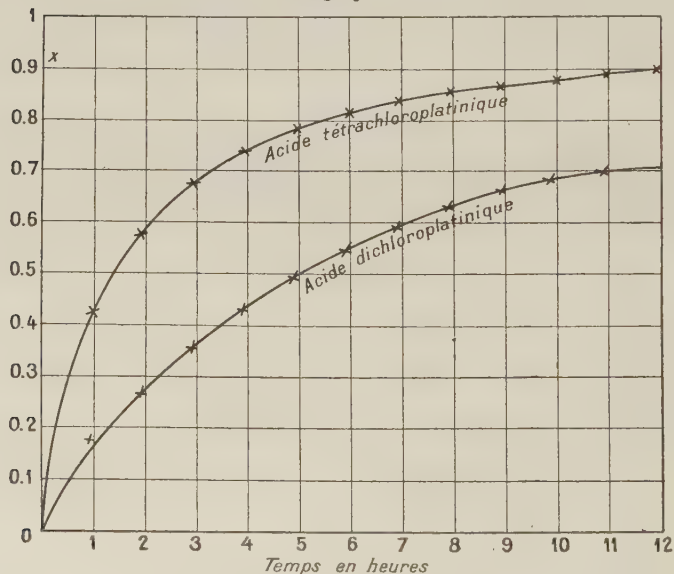
## 3° ACIDE PENTACHLOROPLATINIQUE (temp. = 13°, 6).

| Heures.       | $t$<br>en sec. | R<br>en ohms. | $\frac{\mu}{\text{cm}}$<br>en mhos. | $1 - x$ . | $K_1$ .             | $K_2$ .         |
|---------------|----------------|---------------|-------------------------------------|-----------|---------------------|-----------------|
| 0....         | 0              | 575 000       | $560 \cdot 10^3$                    | 1,000     | "                   | "               |
| 1....         | 3 600          | 279 000       | 1152                                | 0,482     | $203 \cdot 10^{-3}$ | $29 \cdot 10^2$ |
| 2....         | 7 200          | 244 500       | 1316                                | 0,337     | 151                 | 27              |
| 3....         | 10 800         | 229 000       | 1405                                | 0,259     | 146                 | 27              |
| 4....         | 14 400         | 219 000       | 1468                                | 0,204     | 126                 | 27              |
| 5....         | 18 000         | 214 000       | 1501                                | 0,175     | 97                  | 26              |
| 6....         | 21 600         | 210 500       | 1529                                | 0,150     | 88                  | 26              |
| 7....         | 25 200         | 207 000       | 1552                                | 0,130     | 81                  | 26              |
| 8....         | 28 800         | 205 700       | 1565                                | 0,116     | 75                  | 26              |
| 9....         | 32 400         | 203 200       | 1582                                | 0,104     | 70                  | 26              |
| 10....        | 36 000         | 201 800       | 1594                                | 0,094     | 66                  | 26              |
| 11....        | 39 600         | 200 600       | 1602                                | 0,087     | 62                  | 26              |
| 12....        | 43 200         | 200 200       | 1608                                | 0,081     | 58                  | 26              |
| $\infty$ .... | $\infty$       | 189 500       | 1700                                | 0,000     | "                   | "               |

## 4° ACIDE DICHLOROPLATINIQUE (temp. = 11°, 9).

| Heures.      | $t$<br>en sec. | R<br>en ohms. | $\frac{\mu}{\text{cm}}$<br>en $\frac{\text{mh}\Omega}{\text{cm}}$ . | $1-x$ . | $K_1$ .      | $K_2$ .    |
|--------------|----------------|---------------|---------------------------------------------------------------------|---------|--------------|------------|
| 0...         | 0              | 1 796 000     | $190.10^3$                                                          | 1,000   | "            | "          |
| 1...         | 3 600          | 1 363 000     | 262                                                                 | 0,825   | $54.10^{-3}$ | $5,8.10^2$ |
| 2...         | 7 200          | 1 122 000     | 304                                                                 | 0,721   | 45           | 5,2        |
| 3...         | 10 800         | 1 015 000     | 336                                                                 | 0,643   | 41           | 5,0        |
| 4...         | 14 400         | 940 000       | 363                                                                 | 0,577   | 38           | 5,0        |
| 5...         | 18 000         | 878 000       | 389                                                                 | 0,513   | 37           | 5,2        |
| 6...         | 21 600         | 832 000       | 411                                                                 | 0,462   | 36           | 5,2        |
| 7...         | 25 200         | 794 000       | 430                                                                 | 0,413   | 35           | 5,5        |
| 8...         | 28 800         | 766 000       | 446                                                                 | 0,375   | 34           | 5,8        |
| 9...         | 32 400         | 745 000       | 458                                                                 | 0,345   | 32           | 5,8        |
| 10...        | 36 000         | 728 000       | 468                                                                 | 0,321   | 31           | 5,8        |
| 11...        | 39 600         | 722 000       | 473                                                                 | 0,309   | 30           | 5,5        |
| 12...        | 43 200         | 716 000       | 477                                                                 | 0,300   | 27           | 5,2        |
| $\infty$ ... | $\infty$       | 568 000       | 600                                                                 | 0,000   | "            | "          |

Fig. 9.



On a représenté par des courbes (fig. 9) les variations

de  $x$  en fonction de  $t$  pour deux cas assez différents : les courbes sont très régulières et elles passent rigoureusement par les points expérimentaux, même à une très grande échelle et tout au début du phénomène.

22. *Ordre de la réaction.* — Alors que le coefficient  $K_1$  varie *régulièrement* dans le rapport de 2 à 1 ou même de 3 à 1, le coefficient  $K_2$  reste très sensiblement constant <sup>(1)</sup>. Il en résulte, d'une part, que les lois de la cinétique chimique s'appliquent à ces réactions d'ions et, d'autre part, que ces mêmes lois s'appliquent à des réactions photochimiques <sup>(2)</sup>.

La réaction des acides chloroplatiniques, en solution très diluée, est donc *bimoléculaire totale*, ce qui présente un certain intérêt, car c'est la première réaction photochimique dont l'ordre soit *nettement* différent de l'unité. Ce fait contredit une théorie de Luther <sup>(3)</sup> qui posait en principe que l'ordre de ces réactions est toujours égal à l'unité et apporte un argument en faveur des idées de Nernst <sup>(4)</sup>, qui ne s'impose pas cette restriction.

23. *Conductivités initiale et finale.* — Dans ces différents cas, les conductivités moléculaires du système initial et du système final varient très régulièrement

<sup>(1)</sup> Certaines causes parasites pourraient faire varier ces coefficients : d'abord la variation du degré de dissociation avec la concentration, puis la variation de l'absorption au cours de la réaction (§ 46), enfin diverses réactions secondaires qui viendraient se greffer sur le phénomène principal.

<sup>(2)</sup> Ce dernier résultat est cependant encore contesté par MM. Daniel Berthelot et Henri Gaudechon (*C. R. Acad. Sc.*, t. 156, 1913, p. 710) : ces auteurs n'ont jamais suivi quantitativement l'évolution des corps qu'ils ont étudiés.

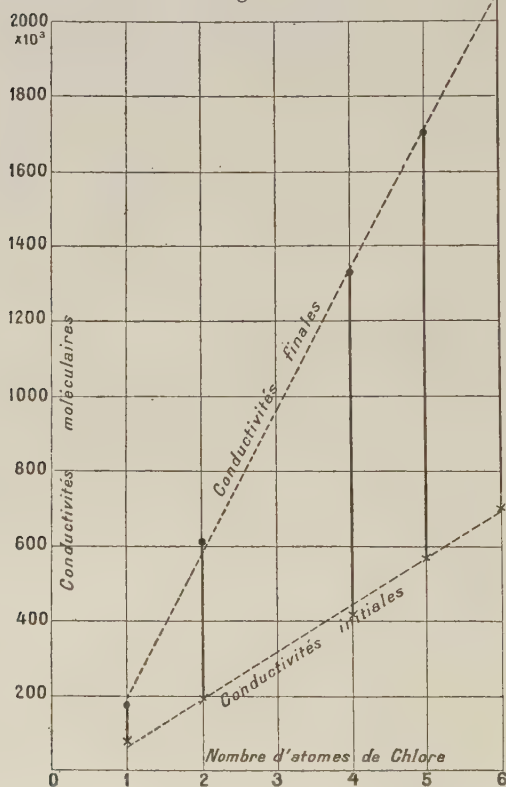
<sup>(3)</sup> *Zeitschr. f. Electrochemie*, t. XIV, 1908, p. 450.

<sup>(4)</sup> *Traité de Chimie générale* (traduction Corvisy), t. II, 1912, p. 385 et suiv.

avec la teneur en chlore de l'acide primitif, comme le montre le Tableau suivant :

| Acides.                                                   | $\mu_A$ .           | $\mu_B$ .            | $q$ . |
|-----------------------------------------------------------|---------------------|----------------------|-------|
| Pt Cl <sup>6</sup> H <sup>2</sup> .....                   | 700.10 <sup>3</sup> | 2080.10 <sup>3</sup> | 10,9  |
| Pt Cl <sup>5</sup> (OH) H <sup>2</sup> .....              | 560                 | 1700                 | 8,9   |
| Pt Cl <sup>4</sup> (OH) <sup>2</sup> H <sup>2</sup> ..... | 415                 | 1340                 | 7,0   |
| .....                                                     | ...                 | ....                 | ...   |
| Pt Cl <sup>2</sup> (OH) <sup>4</sup> H <sup>2</sup> ..... | 190                 | 600                  | 3,1   |
| Pt Cl (OH) <sup>5</sup> H <sup>2</sup> .....              | 80                  | 170                  | 0,9   |

Fig. 10.



Les nombres reproduits dans la dernière colonne seront expliqués au paragraphe suivant.

On peut représenter ces résultats par un graphique (fig. 10) où l'on porte en abscisses le nombre d'atomes de chlore dans la molécule primitive et en ordonnées les conductivités  $\mu_A$  et  $\mu_B$ . Les points *isolés* obtenus sont situés sur des droites (indiquées en pointillé); les droites verticales sont proportionnelles à la variation de conductivité pendant la réaction.

24. *Équation chimique de la réaction.* — Ainsi, tous les acides de la série se décomposent sous l'influence du rayonnement : aucun d'eux ne peut donc se former dans ces conditions. Les renseignements que nous possédons déjà (1<sup>o</sup> ordre de la réaction; 2<sup>o</sup> valeur des conductivités moléculaires finales) nous permettent de préciser l'équation chimique de la réaction, quitte à vérifier nos déductions par des dosages.

1<sup>o</sup> La réaction porte sur deux molécules d'acide chloroplatinique, qui peuvent agir sur un nombre quelconque de molécules d'eau : l'eau en effet étant en très grand excès, ces molécules n'influenceront pas l'ordre de la réaction. On peut alors faire deux hypothèses, et deux seulement :

a. Ou bien il se forme deux composés différents contenant chacun un atome de platine, ce qui est impossible, comme on vient de le voir;

b. Ou bien il se forme un seul composé platinique dont la molécule renferme deux atomes de cet élément.

2<sup>o</sup> Kohlrausch (1) croyait pouvoir conclure de ses expériences que tout le chlore passait à l'état d'ion simple  $\text{Cl}^-$ . Dans le Tableau du paragraphe précédent, on a indiqué le nombre maximum  $q$  de molécules d'acide chlorhydrique produites par deux molécules d'acide primitif

$$q = \frac{2 \mu_B}{380.10^3},$$

---

(1) *Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. XXXIII, 1900, p. 257.

puisque la conductivité moléculaire de l'acide chlorhydrique est  $380.10^3$ .

Les nombres obtenus sont sensiblement de

$$11, 9, 7, \dots, 3, 1,$$

alors qu'il serait au moins, d'après Kohlrausch, de

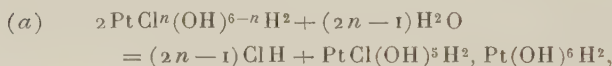
$$12, 10, 8, \dots, 4, 2;$$

on peut en conclure qu'il reste un atome de chlore combiné au platine et formant un composé dont la conductivité moléculaire est sans doute très faible (*fig. 10*).

En comparant les résultats des deux alinéas précédents :

1<sup>o</sup> Formation d'un composé contenant 2<sup>at</sup> de platine;

2<sup>o</sup> Formation d'un composé contenant 1<sup>at</sup> de chlore, nous avons été conduits, M. Paul Job et moi, à mettre cette hydrolyse photochimique sous la forme générale

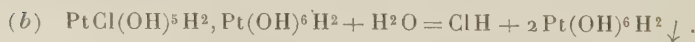


avec

$$n = 6, n = 5, n = 4, \dots, n = 2, n = 1,$$

en admettant la formation d'un composé intermédiaire entre l'acide monochloroplatinique et l'hydroxyde platinique.

Les solutions ainsi obtenues sont dans un état métastable; le plus souvent, elles finissent par abandonner un précipité floconneux rouge brun d'hydroxyde platinique, en subissant une augmentation de conductivité moléculaire d'environ  $\frac{380}{2} \times 10^3 \frac{\text{mhos}}{\text{cm}}$ , qui correspond à la réaction *purement* chimique

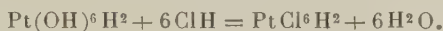


Des dosages chimiques permettent de s'assurer que le

précipité ne contient plus trace de chlore et que tout le chlore est passé à l'état d'ion  $\text{Cl}^-$ .

Ainsi de simples mesures de conductivités, accompagnées de considérations cinétiques, nous ont permis de préciser la nature de ces réactions d'ions et de reconnaître qu'elles se passent en deux temps (a) et (b). C'est le premier temps seul (réaction photochimique) que nous aurons à considérer dans la suite.

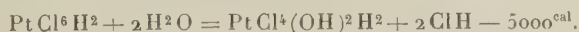
25. *Réaction en solution concentrée.* — En solution bien plus concentrée (centi ou décimoléculaire), on n'obtient jamais de précipité, et des dosages chimiques ont montré à M. Paul Job que la réaction n'est pas totale. On sait en effet depuis longtemps que l'hydroxyde platinique  $\text{Pt}(\text{OH})_6 \text{H}^2$  se dissout dans les solutions chlorhydriques assez concentrées pour reformer des acides chloroplatiniques, principalement suivant la réaction



Si la réaction est pratiquement totale en solution diluée, c'est que l'hydroxyde platinique ne réagit pas sur l'acide chlorhydrique trop étendu.

26. *Chaleur de réaction.* — Il est naturellement impossible de déterminer, dans les conditions où l'on a opéré, la variation d'énergie interne qui accompagne la réaction (a). Mais on peut se faire une idée sur son ordre de grandeur.

M. Pigeon <sup>(1)</sup> a déterminé la chaleur de réaction qui correspond à la transformation de l'acide hexachloroplatinique en acide tétrachloroplatinique




---

(1) PIGEON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, t. II, 1894, p. 433.

Par suite, la substitution d'un oxhydryle à un atome de chlore est accompagnée d'une absorption de chaleur, et, *a fortiori*, la réaction (a) est *endothermique*, comme c'est d'ailleurs le cas pour toutes les hydrolyses sans exception, réactions inverses des neutralisations. Ces hydrolyses sont des réactions réversibles, qui d'ailleurs sont souvent pratiquement totales, le coefficient de vitesse de la neutralisation étant très petit dans les conditions de l'expérience.

En particulier, la vitesse d'hydrolyse des acides chloroplatiniques, qui est extrêmement faible dans l'obscurité, devient notable sous l'influence de certains rayonnements, et, quoique ce soit une réaction endothermique, il faut la considérer comme une transformation spontanée que la lumière se borne à accélérer (§ 37 et 55).

Tout au moins, dans le cas des solutions aqueuses, il n'y a pas de délimitations tranchées entre les réactions exothermiques et endothermiques, et il paraîtra sans doute un peu arbitraire de baser une classification générale des phénomènes photochimiques sur le signe de la chaleur de réaction, comme le proposent MM. Daniel Berthelot et Henri Gaudechon <sup>(1)</sup>. Bodenstein montre aussi le peu d'importance du signe de la chaleur de réaction <sup>(2)</sup> et donne une place prépondérante à l'énergie rayonnante absorbée pendant la réaction d'une molécule (§ 63).

27. *Influence des ions hydrogène.* — Nous avons aussi fait quelques mesures sur les chloroplatinates, notamment sur le chloroplatinate de potassium  $\text{PtCl}_6 \text{K}_2$ , sel peu soluble et par suite facile à purifier. En opérant

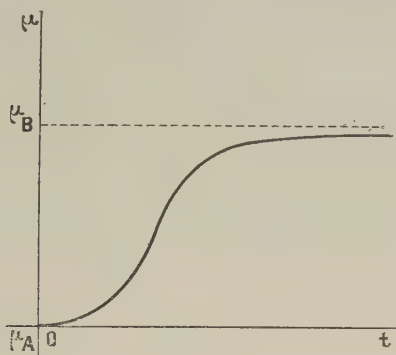
---

<sup>(1)</sup> Daniel BERTHELOT et Henri GAUDECHON, *Société française de Physique*, 1<sup>er</sup> mars 1912.

<sup>(2)</sup> BODENSTEIN, *Verh. d. deutschen physik. Gesellsch.*, t. XV, 1913, p. 690.

sur une solution dix-millimoléculaire ( $c = 10^{-7} \frac{\text{mol-g}}{\text{cm}^3}$ ), la réaction est très lente au début et ne reprend son allure normale que quand une certaine proportion du sel a été hydrolysée (fig. 11).

Fig. 11.



Ce retard est très vraisemblablement dû à ce que la réaction ne progresse normalement qu'en présence d'ions  $\text{H}^+$ . Il serait sans doute intéressant d'étudier quantitativement cette catalyse par les ions  $\text{H}^+$ ; mais il faudrait, pour cela, obtenir de l'eau très pure, et l'eau redistillée dans du verre, dans du verre vert même, contient toujours des traces de soude suffisantes pour fausser complètement des mesures portant sur des solutions aussi étendues.

28. *Avantages de cette réaction.* — L'hydrolyse des acides chloroplatiniques (et notamment de l'acide tétrachloroplatinique) dont il vient d'être fait une étude préliminaire au cours de ce Chapitre, paraît être, à plusieurs points de vue, un excellent exemple de réaction photochimique :

1° Elle n'est pas influencée par la présence de l'air (§ 68);

2° Pendant la réaction photochimique (§ 24), le milieu

reste constamment homogène sans formation de gaz ni de précipité;

3° Enfin, par suite de la formation (réaction *a*) d'un nombre considérable d'ions  $H^+$  (dont la mobilité est énorme), à la réaction d'une masse donnée correspondent de très grandes variations de conductivité; la réaction peut donc être suivie, avec une précision extraordinaire, par la méthode électrométrique.

C'est grâce à cet heureux ensemble de circonstances que j'ai pu, comme nous allons le voir, étudier la réaction en rayonnement monochromatique.

---

## CHAPITRE III.

## Vitesse de réaction et puissance incidente.

29. *Nécessité d'opérer en rayonnement monochromatique.* — L'étude préliminaire de l'hydrolyse photochimique de l'acide tétrachloroplatinique m'a donné l'espoir de préciser le rôle des divers facteurs qui agissent sur le phénomène.

Toutefois, il était impossible, pour plusieurs raisons, d'aller plus loin avec le montage précédent en lumière totale :

1° Parce que l'absorption varie avec la fréquence du rayonnement incident;

2° Parce que l'action chimique provoquée par la lumière doit aussi être fonction de la fréquence;

3° Enfin parce que, dans un rayonnement complexe, des rayons de certaines fréquences peuvent fort bien être absorbés sans qu'il se produise aucune action chimique : l'absorption est alors purement thermique <sup>(1)</sup>.

30. *Réalisation d'un rayonnement monochromatique.* — On peut employer dans ce but deux méthodes différentes :

1° Le premier procédé, qui fut jusqu'à présent exclusivement utilisé dans les recherches photochimiques, consiste à filtrer le rayonnement complexe à travers des écrans absorbants <sup>(2)</sup> (verre, gélatine, acétone, suspension d'argent colloïdal, etc.). On ne parvient ainsi à séparer

(1) La coexistence des deux sortes d'absorption a été observée sur l'aldéhyde ordinaire  $\text{CH}_3\text{—CHO}$  par MM. Victor Henri et René Wurmser (*C. R. Acad. Sc.*, t. 156, 1913, p. 230).

(2) Victor HENRI (Société de Chimie physique, 12 juin 1912), *Journ. de Chimie physique*, 1912.

que des régions relativement larges du spectre et les régions voisines passent plus ou moins, de telle sorte qu'il n'y a aucun moyen de mesurer l'énergie rayonnante correspondant à une fréquence déterminée. Ce procédé ne pouvait nullement être employé dans mes recherches et, de l'aveu même des auteurs qui s'en sont servis, il ne doit être considéré que comme un pis aller.

2° La seule méthode correcte consiste à étaler le rayonnement en spectre au moyen de prismes : l'emploi de réseaux paraît à peu près impraticable, à cause du chevauchement des spectres des différents ordres. A ma connaissance, la décomposition du rayonnement par le prisme n'a jamais été employée en photochimie, pour cette raison que les radiations ultraviolettes ainsi isolées transportent une énergie trop faible pour produire des effets chimiques mesurables par les méthodes grossières de l'analyse chimique. La sensibilité de la méthode de mesure décrite plus haut (§ 13), ainsi que la vitesse relativement considérable de la réaction étudiée (§ 28), m'a toutefois permis de l'utiliser ici.

31. *Montage optique.* — 1° La source de lumière était un arc au mercure en quartz, *horizontal*, du type Westinghouse Cooper-Hewitt dit à 220 volts (1). La longueur du tube lumineux, qui est de 11 cm, permet l'emploi d'une fente très *longue*, d'où production de spectres très *hauts* (fig. 20) et transportant par suite beaucoup d'énergie.

2° Les raies principales du mercure étant très espacées dans l'ultraviolet, il n'y aura aucun inconvénient à prendre une fente assez large (0 cm,3 à 1 cm), puisque les raies spectrales ne débordent pas les unes sur les autres.

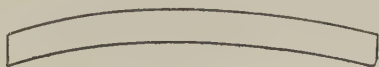
Lorsqu'on se sert d'une fente très longue (5 cm), les

---

(1) 220 volts représentent le voltage maximum que la lampe peut supporter; elle m'a été obligeamment prêtée par M. Victor Henri.

raies obtenues sont courbes par suite de l'astigmatisme des lentilles et surtout des prismes. Comme il ne serait

Fig. 12.



pas commode de réaliser des cellules photochimiques courbes, on remédie pratiquement à ce défaut en découpant dans une lame de clinquant une fente *courbée en sens inverse* et représentée en vraie grandeur sur la figure 12; le rayon de courbure était de l'ordre de  $11^{\text{cm}}$ . La courbure est très suffisamment corrigée, comme le montre la photographie du spectre reproduite en grandeur réelle par la figure 20.

3° L'appareil dispersif proprement dit se compose de deux lentilles et de deux prismes en quartz. Les lentilles ont une distance focale de  $49^{\text{cm}}$  environ pour les rayons violets et un diamètre de  $7^{\text{cm}}$ . Les prismes de quartz, l'un droit, l'autre gauche, parfaitement corrigés, de la double réfraction ont une hauteur de  $7^{\text{cm}}$  et leur base est formée par un triangle équilatéral de  $5^{\text{cm}},4$  de côté.

32. *Réglage.* — La lentille d'entrée est réglée de façon que la fente se trouve au foyer des rayons violets. De plus, les prismes sont placés au minimum de déviation pour l'extrême ultraviolet ( $2536$  U. A.). Dans ces conditions, le spectre est suffisamment pur dans une large étendue (depuis  $5000$  U. A. jusque  $2300$  U. A.).

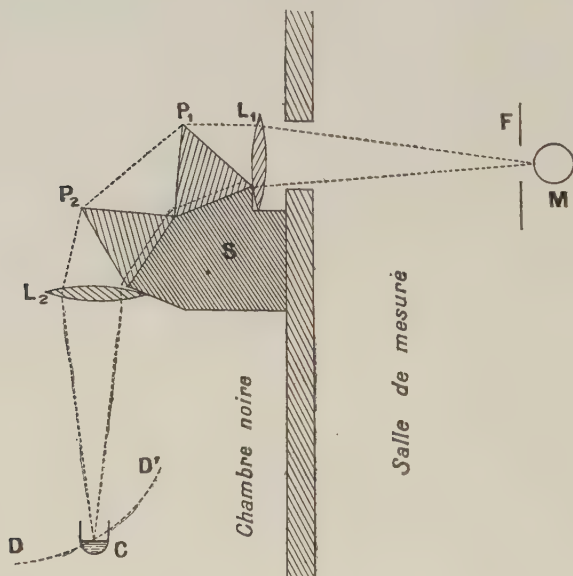
La figure 13 représente le montage en coupe verticale : l'arc M et la fente F sont placés dans la salle de mesure (§ 15), les autres appareils dans la chambre noire.

La lentille  $L_1$ , les prismes  $P_1$  et  $P_2$  (dont les arêtes sont horizontales) et la lentille  $L_2$  reposent sur un socle en bois S fixé au mur. On obtient une diacaustique  $DD'$

dans laquelle on peut placer la cellule photochimique C (§ 16).

Le réglage au minimum de déviation et tous les ré-

Fig. 13.



glages ultérieurs ont été faits au moyen d'écrans fluorescents préparés par M. Chaboseau et formés d'une lame de verre sur laquelle on a coulé une couche de gélatine contenant 1,5 pour 1000 d'uranine, puis une couche de gélatine à 1 pour 1000 d'esculine <sup>(1)</sup>.

33. *Puissance rayonnante.* — A moins d'indication contraire, toutes les expériences décrites dans les Chapitres III et IV sont relatives à la raie de longueur d'onde

<sup>(1)</sup> CHABOSEAU, *Comptes rendus du Congrès international de Photographie*, Bruxelles, 1910.

$\lambda = 2536$  U. A., c'est-à-dire de fréquence

$$\nu = \frac{3 \cdot 10^{10}}{2,536 \times 10^{-5}} = 1,19 \cdot 10^{15}.$$

Nous désignons par  $\mathcal{P}_0$  la puissance rayonnante incidente, c'est-à-dire l'énergie rayonnante qui tombe par seconde sur la cellule photochimique; cette grandeur  $\mathcal{P}_0$  est exprimée en  $\frac{\text{ergs}}{\text{sec}}$ . J'indiquerai plus loin (§ 50) comment on peut la mesurer en valeur absolue. Lorsque l'arc au mercure a atteint son état de régime (habituellement 80 volts  $\times$  4 ampères), la puissance  $\mathcal{P}_0$  reste très constante et de l'ordre de 6,5  $\frac{\text{ergs}}{\text{sec}}$  <sup>(1)</sup> pour la raie considérée (§ 50). Le voltage et l'intensité sont maintenus constants au moyen d'un rhéostat, qu'on peut manœuvrer de la table de mesure.

La première question qui se pose est celle-ci : Comment la vitesse de réaction varie-t-elle avec la puissance incidente ? On a toujours admis qu'il y avait entre ces grandeurs une relation de proportionnalité : il n'était pas moins nécessaire de la vérifier, d'autant plus que la réaction étudiée est bimoléculaire. Je me suis servi de deux méthodes pour faire varier  $\mathcal{P}_0$  :

1° Affaiblissement par des écrans opaques percés de trous;

2° Affaiblissement par une solution absorbante de constante d'absorption connue.

34. *Emploi d'écrans opaques percés de trous.* — Pour diminuer  $\mathcal{P}_0$  dans un rapport connu, l'idée la plus simple qui se présente à l'esprit est d'intercepter une portion connue de la lumière incidente au moyen d'écrans opaques

---

(1) Rapportée à une surface de  $0\text{cm}^2,14$  (§ 50).

placés sur le trajet du faisceau parallèle, par exemple sur la face d'entrée du prisme  $P_1$  (fig. 13).

Le meilleur moyen consiste à découper dans du carton opaque un système de deux écrans *complémentaires* <sup>(1)</sup>, c'est-à-dire tels que les parties opaques de l'un correspondent aux trous de l'autre.

En exposant la solution pendant un temps  $t = 180$  secondes, on observe sans écran une masse formée  $m_0$ , puis avec chacun des écrans complémentaires des masses  $m$  et  $m'$ . Soient  $v_0 = \frac{m_0}{t}$ ,  $v = \frac{m}{t}$  et  $v' = \frac{m'}{t}$  les vitesses de réaction correspondantes en  $\frac{g}{\text{sec}}$ . Sans écran, on trouve

$$v_0 = 3,0 \times 10^{-10} \frac{g}{\text{sec}}.$$

a. Dans une première série d'expériences, un écran A cachait la moitié supérieure du prisme et l'on obtenait une vitesse  $v$ ; l'écran complémentaire B, qui cachait la moitié inférieure, donnait une vitesse  $v'$ , et l'on avait <sup>(2)</sup>

$$\begin{aligned} v &= 0,7 \cdot 10^{-10}, & v' &= 2,5 \cdot 10^{-10}, \\ v &= 0,5 \cdot 10^{-10}, & v' &= 2,5 \cdot 10^{-10}. \end{aligned}$$

b. Dans une deuxième série d'expériences, les écrans A et B étaient percés de trous rectangulaires ayant comme longueur la hauteur du prisme et  $0^{\text{cm}},5$  de large. On trouvait

$$\begin{aligned} v &= 1,8 \cdot 10^{-10}, & v' &= 1,7 \cdot 10^{-10}, \\ v &= 1,9 \cdot 10^{-10}, & v' &= 1,4 \cdot 10^{-10}, \end{aligned}$$

ce qui donne en moyenne (expériences a et b)

$$v = 1,21 \cdot 10^{-10}, \quad v' = 2,05 \cdot 10^{-10}, \quad v_0 = 3,0 \cdot 10^{-10}.$$

Appelons  $\mathcal{P}$ ,  $\mathcal{P}'$  et  $\mathcal{P}_0$  les puissances rayonnantes corres-

<sup>(1)</sup> Au sens de Babinet.

<sup>(2)</sup> On remarquera que les  $0,8$  du rayonnement passent par la moitié supérieure du prisme.

pondantes; on devrait avoir

$$\mathcal{Q} + \mathcal{Q}' = \mathcal{Q}_0$$

s'il n'y avait pas de diffraction sur les bords des écrans. Il n'y aura pas lieu de s'étonner si l'on était conduit à trouver la somme  $\mathcal{Q} + \mathcal{Q}'$  un peu plus grande que  $\mathcal{Q}_0$ .

1° Si la vitesse était proportionnelle au carré de la puissance incidente, c'est-à-dire si la loi était de la forme

$$v_0 = \eta \mathcal{Q}_0^2,$$

où  $\eta$  est une constante, on devrait avoir

$$\sqrt{v} + \sqrt{v'} = \sqrt{v_0},$$

ce qui donne

$$1,1 + 1,4 = 1,7,$$

et l'on trouve une erreur sur  $v_0$  de  $+45$  pour 100.

2° Au contraire, si l'on supposait

$$v_0 = \eta \sqrt{\mathcal{Q}_0},$$

il faudrait que

$$v^2 + v'^2 = v_0^2$$

ou bien

$$1,4 + 4,2 = 9,$$

ce qui correspond à une erreur sur  $v_0$  de  $-37$  pour 100.

3° Enfin, en admettant la proportionnalité

$$(20) \quad v_0 = \eta \mathcal{Q}_0,$$

on doit avoir

$$v + v' = v_0,$$

c'est-à-dire

$$1,21 + 2,05 = 3,0,$$

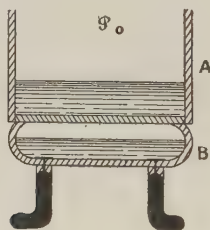
ne donnant qu'une erreur sur  $v_0$  de  $+8,5$  pour 100, qui est bien dans le sens prévu en tenant compte des phénomènes de diffraction.

Nous allons d'ailleurs arriver à la même conclusion par un autre ensemble d'expériences.

35. *Emploi d'une solution absorbante.* — Un autre moyen d'affaiblir le rayonnement qui tombe sur la solution d'acide tétrachloroplatinique consiste à lui faire traverser une solution d'un corps absorbant convenablement choisi <sup>(1)</sup>. Une solution très diluée de caféine convient parfaitement.

Cette solution est placée dans une cuve parallélépipédique A à fond de quartz (dimensions du fond :  $4^{\text{cm}},8 \times 1^{\text{cm}} \times 0^{\text{cm}},3$ ), et la cuve A est posée sur la cellule photochimique B (fig. 14) décrite précédemment (§ 16) et que l'on place en C (fig. 13).

Fig. 14.



La puissance  $\mathcal{Q}$  qui sort de A est de la forme

$$\mathcal{Q} = \mathcal{Q}_0 e^{-\chi CL},$$

où  $\chi$  est la constante d'absorption de la solution d'épaisseur L centimètres et de concentration  $C \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ .

Si nous supposons la relation (20) de proportionnalité vérifiée, il vient

$$v = v_0 e^{-\chi CL},$$

formule qui permet de déterminer la vitesse d'hydrolyse  $v$  en B connaissant les constantes du corps absorbant en A.

---

<sup>(1)</sup> Marcel BOLL, *Relation entre la vitesse d'une réaction photochimique et l'énergie rayonnante incidente* (C. R. Acad. Sc., t. 156, 1913, p. 138).

Réciproquement, cette formule va nous permettre de déterminer  $\chi$ .

Les résultats expérimentaux sont résumés dans les Tableaux suivants, dans lesquels on fait varier soit la concentration C, soit l'épaisseur L de la couche absorbante A.

$$1^{\circ} L = \text{const.} = 1^{\text{cm}}, 04.$$

| C.                         | $\varphi$ obs.       | $\varphi$ calc.      |
|----------------------------|----------------------|----------------------|
| 0.....                     | $3,0 \cdot 10^{-10}$ | $3,0 \cdot 10^{-10}$ |
| $0,33 \cdot 10^{-5}$ ..... | 2,6                  | 2,6                  |
| $0,5 \cdot 10^{-5}$ .....  | 2,5                  | 2,4                  |
| $10^{-5}$ .....            | 1,95                 | 1,95                 |
| $2 \cdot 10^{-5}$ .....    | 1,30                 | 1,27                 |
| $3 \cdot 10^{-5}$ .....    | 0,90                 | 0,82                 |

$$2^{\circ} C = \text{const.} = 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}.$$

(n indique le nombre de centimètres cubes versés dans la cuve A.)

| n.      | L.   | $\varphi$ obs.       | $\varphi$ calc.      |
|---------|------|----------------------|----------------------|
| 0.....  | 0    | $3,0 \cdot 10^{-10}$ | $3,0 \cdot 10^{-10}$ |
| 1.....  | 0,21 | 2,7                  | 2,7                  |
| 2.....  | 0,42 | 2,5                  | 2,5                  |
| 5.....  | 1,04 | 1,95                 | 1,95                 |
| 10..... | 2,08 | 1,27                 | 1,27                 |
| 15..... | 3,12 | 0,85                 | 0,82                 |

On obtient par suite, pour la constante d'absorption de la caféine ( $\lambda = 2536$  U. A.),

$$\chi = 41,6 \cdot 10^3.$$

La même grandeur a été simultanément mesurée par M. Victor Henri au moyen de la photométrie des spectrogrammes <sup>(1)</sup>, ce qui a donné

$$\chi = 43 \cdot 10^3.$$

---

(<sup>1</sup>) *Physikalische Zeitschrift*, t. XIV, 1913, p. 515; *Journal de Physique*, 5<sup>e</sup> série, t. III, 1913, p. 307.

L'accord entre ces deux valeurs, déterminées par des méthodes aussi différentes, est très satisfaisant.

Faisons d'ailleurs remarquer que cette méthode de M. Henri a reçu deux autres confirmations expérimentales :

1° Par des mesures spectrophotométriques dans le spectre visible;

2° Par des mesures thermiques dans tout le spectre (pile thermoélectrique).

La méthode décrite ici concorde par suite avec toutes ces mesures.

**36. Conclusion : susceptibilité photochimique.** — Les expériences décrites aux deux paragraphes précédents montrent donc d'une façon très nette la proportionnalité de la vitesse de réaction  $\nu$  à la puissance incidente  $\mathcal{P}_0$

$$\nu = \eta \mathcal{P}_0$$

même lorsque la réaction est bimoléculaire ( $\eta$  est une constante égale dans les conditions de l'expérience à  $0,46 \cdot 10^{-10}$  C.G.S.).

En tenant compte des résultats indiqués au paragraphe 22, on a la relation

$$(21) \quad -\frac{dc}{dt} = \sigma \mathcal{P}_0 c^2$$

qui s'applique au début de la réaction ( $x = 0$ ); ce facteur  $\sigma$  correspond à ce que MM. Victor Henri et René Wurmser ont appelé la *susceptibilité photochimique* de la substance étudiée <sup>(1)</sup>.

**37. Interprétation atomistique.** — Il semble que l'on peut se rendre compte, au point de vue atomistique, du contenu de la formule (21).

---

(1) *C. R. Acad. Sc.*, t. 156, 1913, p. 230.

Pour entrer en réaction, les molécules  $\text{Pt Cl}^4 (\text{OH})^2 \text{H}^2$  — ou les anions complexes  $[\text{Pt Cl}^4 (\text{OH})^2 \text{H}]^-$  — doivent être dans un état particulier, qu'on désigne en Allemagne sous le nom de *noyau* de réaction et qui est caractérisé vraisemblablement par une énergie interne d'agitation bien plus considérable qu'à l'état normal (§ 63 et 67).

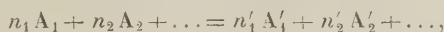
Il est possible que, même à l'obscurité, il existe déjà quelques rares noyaux. Mais, c'est sous l'influence de certains rayonnements qu'un nombre notable de molécules subissent cette transformation, et la probabilité que possède une molécule de devenir un noyau varie, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnellement à la puissance rayonnante  $\mathcal{Q}_0$ .

La réaction se poursuit ensuite suivant le hasard des rencontres. Si la réaction résultait du choc mutuel de deux noyaux, la vitesse serait proportionnelle au *carré* du nombre des noyaux et par suite au carré de la puissance  $\mathcal{Q}_0$ , ce qui n'est pas (§ 36).

Il faut donc admettre qu'un choc sera chimiquement efficace, même s'il a lieu entre deux molécules dont une seule soit passée à l'état de noyau. Si les rayonnements usuels ne transforment qu'une proportion très faible des molécules, les chocs entre noyaux seront extrêmement rares, la réaction sera principalement due à la rencontre d'un noyau et d'une molécule, et l'on peut concevoir ainsi comment la vitesse d'hydrolyse  $v$  est à la fois proportionnelle à  $\mathcal{Q}_0$  et à  $c^2$ .

38. *Théorie de Nernst.* — Faisons remarquer enfin que les résultats expérimentaux obtenus ici apportent une confirmation à l'hypothèse de Nernst <sup>(1)</sup>.

Étant donnée une réaction photochimique de la forme




---

(<sup>1</sup>) NERNST, *Theoretische Chemie*, 5<sup>e</sup> édition, p. 765.

où  $A_1, A_2, \dots, A'_1, A'_2, \dots$  sont des corps purs de concentrations moléculaires  $c_1, c_2, \dots, c'_1, c'_2, \dots$ , Nernst pose en principe que sa vitesse est de la forme

$$v = K c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots - K c'_1{}^{n'_1} c'_2{}^{n'_2} \dots,$$

où les coefficients de vitesse sont proportionnels à la puissance incidente  $\mathcal{Q}_0$

$$K = \alpha \mathcal{Q}_0,$$

$$K' = \alpha' \mathcal{Q}_0$$

( $\alpha$  et  $\alpha'$  étant des constantes).

L'hydrolyse de l'acide tétrachloroplatinique rentre dans le schéma précédent, si l'on admet que le coefficient  $\alpha'$  de la réaction inverse est très petit. On retombe alors sur ma formule (21).

39. *Application à l'étude de l'émission d'un arc au mercure sous différents régimes.* — L'examen des Tableaux reproduits au paragraphe 35 montre que l'hydrolyse photochimique de l'acide tétrachloroplatinique peut servir de base à une méthode de mesure très précise de la puissance d'un rayonnement ultraviolet.

Il a semblé intéressant de déterminer <sup>(1)</sup>, au moyen de cette méthode, comment varie l'émission de l'arc à mercure employé en fonction de la puissance électrique dépensée : diverses expériences avaient été tentées dans ce sens, mais elles n'ont guère fourni de renseignements qui puissent être nettement interprétés au point de vue quantitatif.

L'arc commence à se maintenir déjà sous 25 volts ; on lui donne de la stabilité, en introduisant dans le circuit une bobine de self-induction, qui sert d'amortisseur élec-

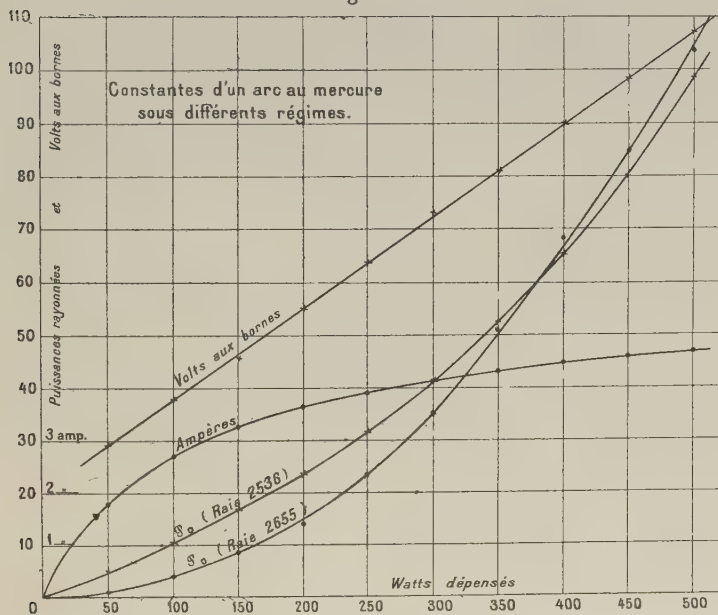
---

(<sup>1</sup>) Marcel BOLL, *Mesure de l'énergie d'une radiation ultraviolette émise par un arc au mercure sous différents régimes* (C. R. Acad. Sc., t. 156, 1913, p. 313).

trouvent, sans faire varier notablement le rendement de la lampe.

Le Tableau et les courbes ci-dessous (fig. 15) résument les

Fig. 15.



expériences qui ont porté sur les deux raies  $\lambda = 2536$  U. A. et  $\lambda = 2655$  U. A.

| W.  | U.   | I.   | R.   | Raie 2536.            |            | Raie 2655.            |            |
|-----|------|------|------|-----------------------|------------|-----------------------|------------|
|     |      |      |      | $\nu$ .               | $\Phi_0$ . | $\nu$ .               | $\Phi_0$ . |
| 50  | 29   | 1,72 | 16,9 | $0,34 \cdot 10^{-10}$ | 0,7        | $0,11 \cdot 10^{-10}$ | 0,2        |
| 100 | 37,5 | 2,67 | 14,0 | 0,68                  | 1,5        | 0,28                  | 0,6        |
| 150 | 46   | 3,26 | 14,1 | 1,05                  | 2,3        | 0,51                  | 1,3        |
| 200 | 55   | 3,64 | 15,1 | 1,5                   | 3,3        | 0,82                  | 2,1        |
| 250 | 64   | 3,90 | 16,4 | 2,0                   | 4,4        | 1,4                   | 3,3        |
| 300 | 73   | 4,10 | 17,8 | 2,7                   | 5,8        | 2,1                   | 5,2        |
| 350 | 81   | 4,30 | 18,8 | 3,4                   | 7,3        | 3,0                   | 7,5        |
| 400 | 90   | 4,45 | 20,2 | 4,2                   | 9,0        | 4,0                   | 10,0       |
| 450 | 99   | 4,55 | 21,7 | 5,2                   | 11,2       | 5,0                   | 12,5       |
| 500 | 108  | 4,65 | 23,2 | 6,3                   | 13,7       | 6,2                   | 15,5       |

La différence de potentiel  $U$  (en volts) aux bornes de la lampe est une fonction rigoureusement linéaire de la puissance électrique dépensée  $W$  (en watts) :

$$U = 0,175 W + 20.$$

C'est, par conséquent, une hyperbole qui représente les variations de l'intensité  $I$  (en ampères) en fonction de  $W$  (ou de  $U$ ).

$R = \frac{U}{I}$  est la résistance apparente de la lampe (en ohms).

$v$  est la vitesse de réaction en  $\frac{g}{sec}$ .

$\Phi_0$  représente la puissance en  $\frac{ergs}{sec}$  tombant sur une surface de  $0^{cm^2},14$  (§ 50) placée en C (fig. 13).

Les courbes  $\Phi_0 = f(W)$  peuvent être confondues avec des paraboles; mais ces paraboles n'ont pas la même allure pour les deux raies étudiées, comme on pouvait s'y attendre, puisqu'elles n'appartiennent pas à la même série spectrale.

Dans ces expériences, le rendement  $\frac{\Phi_0}{W}$  est extrêmement faible, puisqu'il varie (pour la raie 2536) de

$$\frac{0,7}{50 \cdot 10^7} = 1,4 \times 10^{-9} \quad \text{à} \quad \frac{13,7}{500 \cdot 10^7} = 2,7 \times 10^{-9},$$

c'est-à-dire dans le rapport de 1 à 2 <sup>(1)</sup>. Il y a donc intérêt, au point de vue de la production de rayonnement ultra-violet, à pousser le plus possible les lampes à vapeur de mercure.

Les mesures précédentes permettent de se rendre compte *approximativement* de l'émission d'une lampe à mercure *quelconque* sous ses différents régimes.

(<sup>1</sup>) Le rendement augmente encore plus pour la raie 2655 (dans le rapport de 1 à 8).

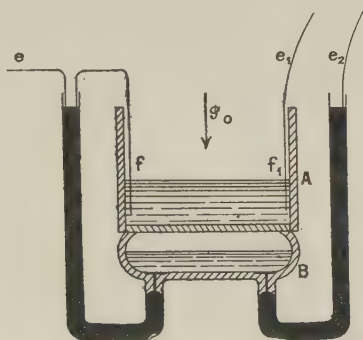
## CHAPITRE IV.

### Vitesse de réaction et puissance absorbée.

40. *Dispositif expérimental.* — Nous avons vu (§ 35) que la mesure de la vitesse d'hydrolyse d'une solution d'acide tétrachloroplatinique permet de déterminer la constante d'absorption d'un corps quelconque placé sur le trajet des rayons. On peut en particulier se servir de la même solution platinique comme corps absorbant.

Afin de mesurer la vitesse de réaction qui correspond à une certaine puissance absorbée, j'ai employé le dispositif représenté par la figure 16.

Fig. 16.



La puissance absorbée  $\mathcal{P}_a$  par la solution A est mesurée par la variation de conductivité de la solution B, sur laquelle il tombe une puissance  $\mathcal{P}_0 - \mathcal{P}_a$ .

La vitesse de réaction en A résulte de la mesure de la conductivité de cette solution A : deux fils de platine  $f$  et  $f_1$  plongent dans cette solution. L'un des fils communique avec l'une des électrodes  $e$  de la cuve B ; l'autre fil est indépendant.

On abandonne l'appareil dans la chambre noire et, en manœuvrant un contact dans la salle de mesure, on pourra suivant les cas prendre la résistance de A (entre les électrodes  $e$  et  $e_1$ ) ou la résistance de B (entre les électrodes  $e$  et  $e_2$ ).

41. *Vérification des lois de Lambert et de Beer.* — Les lois classiques de Lambert et de Beer permettent de calculer la puissance rayonnante émergente  $\mathcal{P}_e$ , lorsqu'un rayonnement de puissance incidente  $\mathcal{P}_0$  traverse une solution d'épaisseur  $L$  et de concentration moléculaire  $c$ ,

$$\mathcal{P}_e = \mathcal{P}_0 e^{-\kappa Lc},$$

où  $\kappa$  est la constante d'absorption moléculaire de la solution; la puissance absorbée  $\mathcal{P}_a$  est alors

$$(22) \quad \mathcal{P}_a = \mathcal{P}_0 - \mathcal{P}_e = \mathcal{P}_0(1 - e^{-\kappa Lc}).$$

Ces lois ont été vérifiées pour des corps qui ne subissent pas de réaction chimique; elles ne doivent vraisemblablement pas s'appliquer dans le cas des réactions photochimiques *réversibles*, comme la polymérisation de l'anthracène étudiée par Luther et Weigert <sup>(1)</sup>, si, comme le prétend Byk <sup>(2)</sup>, « le travail absorbé en réactions chimiques est proportionnel à l'énergie absorbée » : de deux choses l'une, ou bien la puissance absorbée est déterminée par l'affinité de la réaction, ou elle l'est par les lois de Lambert et de Beer.

Quoi qu'il en soit pour le cas de l'anthracène, il était nécessaire de vérifier ici les lois de l'absorption, et les résultats obtenus ont été les suivants  $\left(\mathcal{P}_0 = 6,5 \frac{\text{ergs}}{\text{sec}}\right)$  :

<sup>(1)</sup> *Zeitschr. f. physik. Chemie*, t. LI, 1905, p. 297, et t. LIII, 1905, p. 385.

<sup>(2)</sup> *Zeitschr. f. physik. Chemie*, t. LXII, 1908, p. 454.

$$1^{\circ} L = \text{const.} = 0^{\text{cm}},42.$$

| $c.$                         | $\mathcal{P}_a$ obs. | $\mathcal{P}_a$ calc. |
|------------------------------|----------------------|-----------------------|
| 0,2 .10 <sup>-7</sup> .....  | 0,9                  | 0,8                   |
| 0,5 .10 <sup>-7</sup> .....  | 1,9                  | 1,7                   |
| 0,75 .10 <sup>-7</sup> ..... | 2,5                  | 2,4                   |
| 10 <sup>-7</sup> .....       | 3,0                  | 3,0                   |
| 1,5 .10 <sup>-7</sup> .....  | 3,8                  | 3,9                   |
| 2 .10 <sup>-7</sup> .....    | 4,7                  | 4,6                   |

$$2^{\circ} c = \text{const.} = 10^{-7} \frac{\text{mol-g}}{\text{cm}^3}.$$

| $n.$     | $L.$  | $\mathcal{P}_a$ obs. | $\mathcal{P}_a$ calc. |
|----------|-------|----------------------|-----------------------|
| 0,5..... | 0,105 | 1,1                  | 1,4                   |
| 1.....   | 0,21  | 1,9                  | 1,9                   |
| 2.....   | 0,42  | 3,0                  | 3,0                   |
| 3.....   | 0,62  | 3,9                  | 3,9                   |
| 4.....   | 0,83  | 4,5                  | 4,5                   |
| 5.....   | 1,04  | 5,3                  | 5,6                   |
| 10.....  | 2,08  | 6,0                  | 6,2                   |

( $c$  est la concentration moléculaire en  $\frac{\text{mol-g}}{\text{cm}^3}$ ;  $L$  l'épaisseur en centimètres;  $n$  le nombre de centimètres cubes de solution versés dans la cuve A;  $\mathcal{P}_a$  est la puissance absorbée en  $\frac{\text{ergs}}{\text{sec}}$ ).

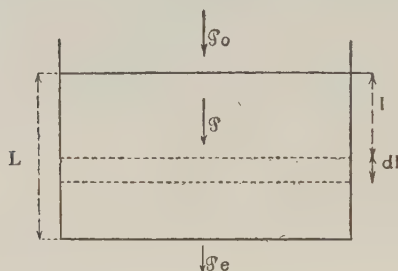
L'accord est tout à fait satisfaisant : une solution d'acide tétrachloroplatinique, qui réagit chimiquement sous l'influence du rayonnement, absorbe ce rayonnement suivant les lois de Lambert et de Beer; la puissance émergente décroît suivant des fonctions exponentielles de l'épaisseur et de la concentration présente à chaque instant (*fig.* 18 et 19).

**42. Différentielle de la vitesse de réaction.** — Le dispositif expérimental, précédemment décrit (§ 40), permet de mesurer *en même temps* la puissance absorbée  $\mathcal{P}_a$  et la vitesse de réaction correspondante  $\nu$ . Mais, pour

la clarté de l'exposition et avant de reproduire les résultats expérimentaux, je désirerais développer un calcul que m'a indiqué M. Langevin et qui permet de les interpréter.

Considérons une couche de surface unité <sup>(1)</sup> et d'épaisseur  $dl$ , située à une distance  $l$  de la surface libre. La

Fig. 17.



masse  $d^2m$  d'acide primitif (masse moléculaire  $\mathfrak{N}$ ), détruite pendant le temps  $dt$  dans le volume  $1 \times dl$ , est

$$d^2m = -\mathfrak{N} dc dl,$$

où la variation de concentration moléculaire  $dc$  obéit à la loi (21) :

$$dc = -\sigma \mathcal{Q} c^2 dt;$$

$\mathcal{Q}$  est la puissance rayonnante qui tombe sur la couche considérée (§ 41)

$$\mathcal{Q} = \mathcal{Q}_0 e^{-\kappa l c}.$$

Il vient par suite <sup>(2)</sup>

$$d^2m = \sigma \mathfrak{N} c^2 \mathcal{Q}_0 e^{-\kappa l c} dl dt,$$

<sup>(1)</sup> C'est en réalité la section de la cuve A ( $4\text{cm}^2, 8$ ).

<sup>(2)</sup> Marcel BOLL, *Énergie absorbée et masse formée dans une réaction photochimique* (C. R. Acad. Sc., t. 156, 1913, p. 691).

et pour la vitesse de réaction  $v = -\frac{dm}{dt}$ ,

$$(23) \quad dv = -\sigma \mathcal{N} c^2 \mathcal{Q}_0 e^{-\kappa l c} dl.$$

43. *Intégration : vitesse initiale.* — Pour la couche totale d'épaisseur  $L$ , la vitesse sera

$$v = -\sigma \mathcal{N} c^2 \mathcal{Q}_0 \int_0^L e^{-\kappa l c} dl$$

ou bien

$$(24) \quad v = \frac{\sigma \mathcal{N} c^2 \mathcal{Q}_0}{\kappa} (1 - e^{-\kappa L c}).$$

Si la réaction était non plus d'ordre 2, mais d'ordre  $p$ , un calcul identique donnerait

$$(25) \quad v = \frac{\sigma \mathcal{N} c^{p-1} \mathcal{Q}_0}{\kappa} (1 - e^{-\kappa L c}).$$

Cette proportionnalité à la puissance  $(p-1)^{\text{ième}}$  de la concentration avait été déjà indiquée par Gros <sup>(1)</sup>, en s'appuyant sur différentes hypothèses qu'il lui avait été impossible de justifier. Des essais de vérification expérimentale furent tentés dans la suite par divers auteurs, notamment par Goldberg <sup>(2)</sup>, sans succès d'ailleurs, car on ne connaissait pas jusqu'à présent de réaction photochimique dont l'ordre fût nettement différent de l'unité.

44. *Vérification expérimentale.* — La relation (23) s'applique au début de la réaction : il suffit de mesurer, par la variation de conductivité de la cuve A, la masse  $m$  détruite au bout d'un temps assez court ( $t = 180$  secondes); la vitesse  $v$  est donnée par le quotient  $\frac{m}{t}$  (en  $\frac{g}{\text{sec}}$ ) :

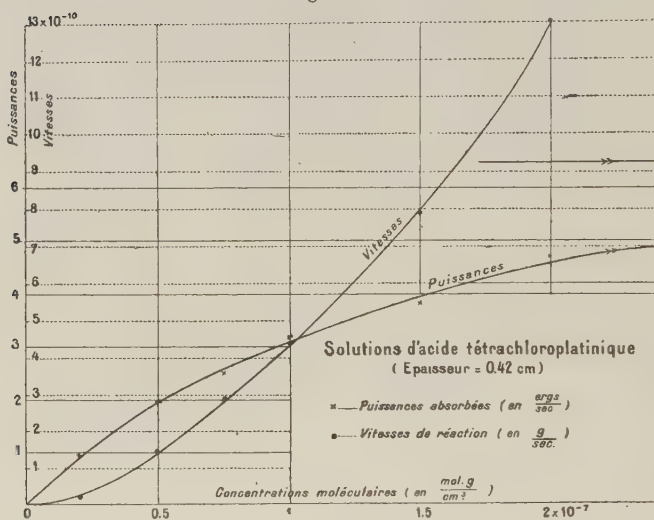
(1) GROS, *Zeitschrift f. physik. Chemie*, t. XXXVII, 1901, p. 157.

(2) GOLDBERG, *Zeitschrift f. wiss. Photogr.*, 1902.

$$1^{\circ} L = \text{const.} = 0^{\text{cm}},42.$$

| $c$ .                      | $\nu$ obs.           | $\nu$ calc.          |
|----------------------------|----------------------|----------------------|
| $0,2 \cdot 10^{-7}$ .....  | $0,2 \cdot 10^{-10}$ | $0,2 \cdot 10^{-10}$ |
| $0,5 \cdot 10^{-7}$ .....  | 1,4                  | 1,3                  |
| $0,75 \cdot 10^{-7}$ ..... | 2,9                  | 2,6                  |
| $10^{-7}$ .....            | 4,4                  | 4,1                  |
| $1,5 \cdot 10^{-7}$ .....  | 7,9                  | 8,2                  |
| $2 \cdot 10^{-7}$ .....    | 13                   | 13                   |

Fig. 18.

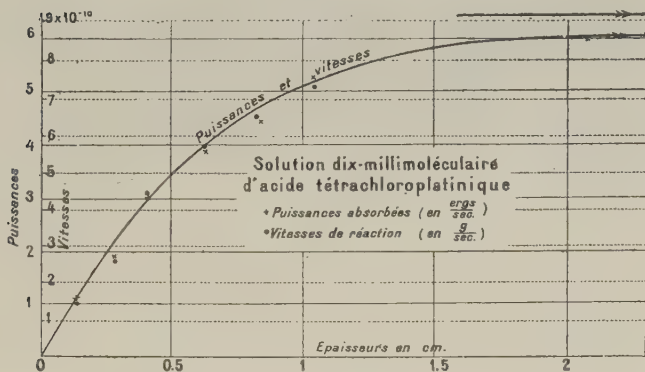


$$2^{\circ} c = \text{const.} = 10^{-7} \frac{\text{mol.g}}{\text{cm}^3}.$$

| $n$ .          | $L$ .    | $\nu$ obs.           | $\nu$ calc.          |
|----------------|----------|----------------------|----------------------|
| 0,5.....       | 0,105    | $1,6 \cdot 10^{-10}$ | $1,8 \cdot 10^{-10}$ |
| 1.....         | 0,21     | 2,4                  | 2,6                  |
| 2.....         | 0,42     | 4,4                  | 4,1                  |
| 3.....         | 0,62     | 5,6                  | 5,6                  |
| 4.....         | 0,83     | 6,5                  | 6,5                  |
| 5.....         | 1,04     | 7,0                  | 7,4                  |
| 10.....        | 2,08     | 8,5                  | 8,8                  |
| $\infty$ ..... | $\infty$ | ...                  | 9,2                  |

Les divergences entre les valeurs observées et calculées sont certainement de l'ordre des erreurs d'expériences.

Fig. 19.



\* Les figures 18 et 19 représentent graphiquement ces résultats : comme le faisait prévoir l'ordre de la réaction et l'interprétation atomistique donnée plus haut (§ 37), à faible concentration la vitesse de réaction est très minime, quoique la puissance absorbée soit relativement considérable.

45. *Remarques.* — 1° Ce résultat contredit très nettement l'hypothèse de Luther (1), qui, s'appuyant sur ce fait que toutes les réactions photochimiques connues jusqu'alors étaient unimoléculaires, avait conclu que la vitesse de réaction  $\nu$  était proportionnelle à la puissance absorbée  $\mathcal{P}_a$ . Ici, d'après la relation (23), nous avons

$$\nu = \frac{\sigma}{\chi} \mathcal{N} c \mathcal{P}_a,$$

la vitesse est à la fois proportionnelle à la puissance

(1) LUTHER et WEIGERT, *Zeitschrift für phys. Chemie*, t. LIII, 1905, p. 400.

absorbée et à la concentration moléculaire, ces deux grandeurs  $\mathcal{Q}_a$  et  $c$  étant liées entre elles par la formule (21).

2° Naturellement la loi de l'équivalent photochimique d'Einstein (1) ne s'appliquera pas; puisque entre autres hypothèses Einstein admet que l'ordre de la réaction est égal à l'unité (§ 64).

On peut même dire que la réaction idéale d'Einstein et la réaction étudiée ici sont des types tout à fait opposés de phénomènes photochimiques.

a. Dans la réaction idéale d'Einstein (§ 64), l'énergie

$$\varepsilon = \frac{\mathcal{Q}_a}{\nu} \frac{\mathcal{N}}{N}$$

absorbée pendant la décomposition d'une molécule ( $N = 7.10^{23}$  est le nombre d'Avogadro) n'est en aucune façon caractéristique du mécanisme absorbant et n'est fonction que de la fréquence  $\nu$  du rayonnement.

b. Dans cette hydrolyse, l'énergie  $\varepsilon$  n'est pas la même, comme nous le verrons (§ 52), pour les différents acides de la série et, de plus, elle varie avec la concentration de la solution (2): elle est d'autant plus petite que la concentration moléculaire  $c$  est plus grande, comme le montre le Tableau suivant où les valeurs de  $\varepsilon$  sont exprimées en ergs.

| $c$ .                         | $\varepsilon$ .          | $\frac{h\nu}{\varepsilon}$ . |
|-------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| 0,2 . 10 <sup>-7</sup> .....  | 2,56 . 10 <sup>-11</sup> | 0,3                          |
| 0,5 . 10 <sup>-7</sup> .....  | 0,72                     | 1,1                          |
| 0,75 . 10 <sup>-7</sup> ..... | 0,46                     | 1,7                          |
| 10 <sup>-7</sup> .....        | 0,36                     | 2,1                          |
| 1,5 . 10 <sup>-7</sup> .....  | 0,26                     | 3,0                          |
| 2 . 10 <sup>-7</sup> .....    | 0,19                     | 4,0                          |

(1) EINSTEIN, *Journal de Physique*, 5<sup>e</sup> série, t. III, 1913, p. 277.

(2) Et aussi avec la fréquence  $\nu$  (§ 53).

La valeur du quantum (§ 64 et 65) d'Einstein est égal à

$$h\nu = 6,5 \cdot 10^{-27} \times 1,19 \cdot 10^{15} = 7,7 \cdot 10^{-12} \text{ erg};$$

il y a donc entre 0,3 et 4 molécules détruites par quantum d'énergie absorbée : nous reviendrons plus loin (Chap. VII) sur ce résultat.

c. Enfin, d'après les considérations développées au paragraphe 26, la chaleur de réaction est environ égale à —10 000 calories, ce qui correspond pour *une* molécule à une variation d'énergie interne de l'ordre de

$$\frac{4,2 \cdot 10^7 \times 10\,000}{7 \cdot 10^{23}} = 6 \cdot 10^{-13} \text{ erg.}$$

L'énergie rayonnante absorbée  $\epsilon$  est, pour toutes les concentrations observées, incomparablement plus grande.

#### 46. Variation de l'absorption au cours de la réaction. —

La vérification expérimentale n'est commode à réaliser qu'au début de la réaction. A un instant  $t$  quelconque, il faut remplacer la concentration  $c$  par  $c(1-x)$  et la constante  $\kappa$  est égale à

$$(26) \quad \kappa = (1-x)\kappa_A + x\kappa_B,$$

$\kappa_A$  et  $\kappa_B$  étant les constantes d'absorption moléculaire des systèmes A et B (§ 2).

En reprenant le calcul précédent, on trouve

$$\nu = \sigma \mathfrak{N} \frac{\mathfrak{P}_a}{\kappa} c(1-x)^2,$$

c'est-à-dire

$$(27) \quad \frac{dx}{dt} = \sigma \mathfrak{N} \frac{\mathfrak{P}_a}{\kappa} (1-x)^2$$

et, en comparant cette dernière formule à la relation (21), on tire

$$K_2 = \sigma \mathfrak{N} \frac{\mathfrak{P}_a}{\kappa} \frac{1}{c}.$$

Le coefficient  $K_2$  sera sensiblement constant, autrement dit les lois ordinaires de la cinétique chimique s'appliqueront, si le quotient  $\frac{\mathcal{P}_a}{x}$  reste lui-même à peu près constant.

Or si la puissance absorbée n'est pas trop forte

$$\left( \mathcal{P}_a < \frac{\mathcal{P}_0}{2} \text{ par exemple} \right),$$

on peut développer en série

$$\mathcal{P}_a = \mathcal{P}_0(1 - e^{-xLc}) = \mathcal{P}_0(1 - 1 + xLc - \dots)$$

et il vient

$$\frac{\mathcal{P}_a}{x} = \mathcal{P}_0 Lc = \text{const.}$$

J'ai fait des mesures de constantes d'absorption moléculaire pour montrer qu'il en est bien ainsi dans le cas étudié.

Ainsi les valeurs de la constante d'absorption moléculaire sont

$$\kappa_A = 1,46 \cdot 10^7,$$

$$\kappa_B = 0,91 \cdot 10^7,$$

ce qui donne

$$\mathcal{P}_a = 3 \frac{\text{ergs}}{\text{sec}},$$

$$\mathcal{P}'_a = 2 \frac{\text{ergs}}{\text{sec}};$$

$$\left( L = 6^{\text{cm}}, 42; c = 10^{-7} \frac{\text{mol-g}}{\text{cm}^3} \right).$$

On en tire

$$\frac{\mathcal{P}_a}{\kappa_A} = 2,05, \quad \frac{\mathcal{P}'_a}{\kappa_B} = 2,22,$$

résultats qui diffèrent de moins de 10 pour 100.

Il résulte de tout ceci que les lois de la cinétique chimique ne s'appliqueront aux réactions photochimiques sous leur forme simple que nous avons admise au Chapitre II (§ 22) que si l'absorption n'est pas trop forte

et si elle ne varie pas trop pendant la réaction <sup>(1)</sup>. Dans le cas contraire, il faudra utiliser les relations plus complètes (26) et (27).

47. *Absorption supplémentaire due à la réaction.* — On pouvait se demander *a priori* si la réaction photochimique n'était pas accompagnée d'une variation de l'absorption.

M. Victor Henri a bien voulu déterminer par sa méthode (§ 35) l'absorption d'une solution vingt-millimolaire d'acide tétrachloroplatinique, qu'on pouvait éclairer latéralement au moyen d'un arc au mercure placé à quelques centimètres de la cuve. Au degré de précision des mesures, les résultats ont été négatifs : l'absorption est la même, qu'il y ait ou qu'il n'y ait pas réaction chimique, contrairement à ce qui se passe pour le gaz tonnant chloré ( $\text{Cl}^2 + \text{H}^2$ ), d'après Bunsen et Roscoe <sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> M. Tian a développé des considérations analogues à propos de la décomposition de l'eau oxygénée (réaction unimoléculaire) (*C. R. Acad. Sc.*, t. 156, 1913, p. 1602).

<sup>(2)</sup> *Pogg. Ann*, t. Cl, p. 277.

## CHAPITRE V.

## Vitesse de réaction et fréquence.

48. *Position de la question.* — Dans le cours du Chapitre précédent, nous sommes parvenus à la formule qui donne, en lumière monochromatique, la vitesse de réaction  $\nu$  au début de l'hydrolyse des acides chloroplatiniques :

$$(28) \quad \nu = \frac{\sigma}{\alpha} \mathcal{N} c \mathcal{Q}_0 (1 - e^{-\alpha L c}).$$

Lorsqu'on change la fréquence  $\nu = \frac{3 \cdot 10^{10}}{\lambda}$  du rayonnement incident, la constante d'absorption  $\alpha$  et la susceptibilité photochimique  $\sigma$  varient. En général,  $\alpha$  est une fonction compliquée de  $\nu$ , puisque les corps présentent souvent des bandes d'absorption variées; mais on ne sait rien, jusqu'à présent, sur la variation de  $\sigma$  :

$$\sigma = f(\nu).$$

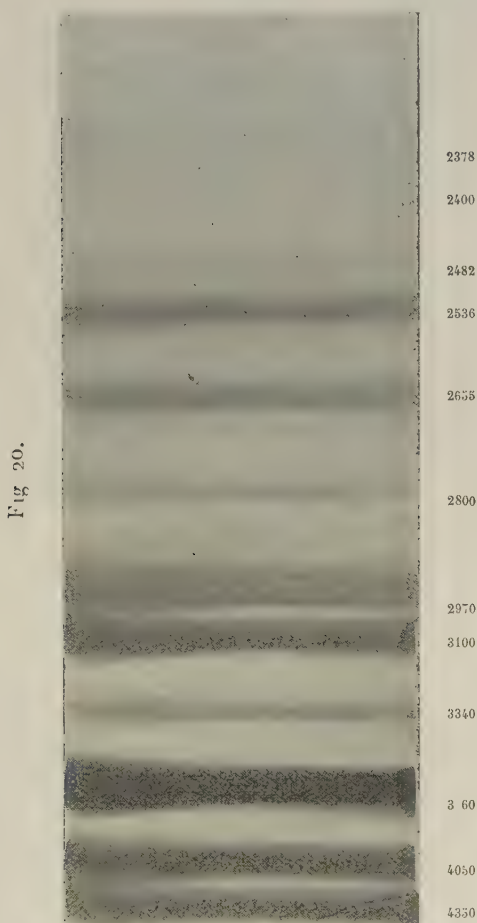
Il a semblé intéressant de préciser la nature de cette fonction : pour cela, il suffit de mesurer, comme il a été dit précédemment, la vitesse  $\nu$  de la réaction, et cela pour différentes positions d'une cellule photochimique dans le spectre de l'arc au mercure. Si, par ailleurs, on détermine la puissance incidente  $\mathcal{Q}_0$  de chaque radiation et aussi la constante d'absorption  $\alpha$ , la relation (28) nous donnera  $\sigma$  et l'on pourra construire la courbe représentative de la fonction  $f$  <sup>(1)</sup>.

49. *Dispositif expérimental.* — J'ai un peu modifié le dispositif qui m'a déjà servi.

---

<sup>(1)</sup> Marcel BOLL, *Influence de la longueur d'onde sur la vitesse d'une réaction photochimique* (C. R. Acad. Sc., t. 157, 1913, p. 115).

L'appareil dispersif est le même que précédemment (fig. 13); la figure 20 représente en vraie grandeur la

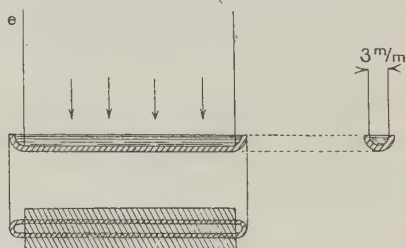


photographie du spectre que l'on obtient en plaçant une plaque dans la diacaustique DD' (régime de l'arc : 80 volts  $\times$  4 ampères). On remarquera tout d'abord que, même avec une fente relativement large (3<sup>mm</sup>,5), les raies

sont parfaitement séparées et d'autre part que, grâce à l'emploi d'une fente courbe (§ 31), les raies sont très suffisamment droites.

On peut admettre que la puissance rayonnante  $\mathcal{P}_0$  est très sensiblement constante vers le milieu d'une de ces raies très larges. Afin de pouvoir nettement déterminer  $\mathcal{P}_0$  je me suis arrangé pour que la raie déborde de part et d'autre la cellule photochimique. En outre, l'expérience ne durant jamais plus de 3 minutes, on a pu supprimer

Fig. 21.



le thermostat et j'ai employé de petites cuves très facilement déplaçables, reposant par l'intermédiaire d'un bouchon taillé sur un simple support à crémaillère.

La figure 21 représente en coupe l'épure de cette cuve calculée pour contenir  $0^{\text{cm}^3},5$  de solution. Dans la coupe verticale, on a représenté deux fils de platine simplement posés aux extrémités de la cuve; leur place restait invariable pendant une expérience, puisqu'on s'astreignait à ne pas toucher à la cuve pendant tout le temps d'une mesure. Sur la projection horizontale, on a représenté la position relative de la cellule et d'une raie spectrale. Comme précédemment (§ 32), le réglage se fait au moyen d'écrans fluorescents.

50. *Mesure absolue de la puissance incidente.* — Pour déterminer  $\mathcal{P}_0$ , j'avais d'abord songé à utiliser les résultats

des expériences très soignées de Ladenburg <sup>(1)</sup>, qui, au moyen d'une pile thermoélectrique de Rubens, a déterminé la répartition de l'énergie dans le spectre d'un arc à vapeur de mercure Heraeus (régime 85 volts  $\times$  2 ampères). Mais, comme le régime est très différent du mien, il était à prévoir (§ 39) que l'intensité relative des raies ne serait pas conservée : c'est d'ailleurs ce que l'expérience a montré.

Il était donc nécessaire de déterminer directement la puissance  $\mathcal{P}_0$  en substituant, par exemple, une pile thermoélectrique à la cellule photochimique décrite au paragraphe précédent.

La pile thermoélectrique de Rubens avait 20 soudures et une surface totale de 0<sup>cm</sup>²,14; elle m'a été prêtée fort obligeamment, ainsi que le galvanomètre correspondant, par M. Victor Henri; M. René Wurmser m'a aidé dans ces mesures.

La pile fut d'abord étalonnée au moyen d'une lampe Hefner; or, d'après les mesures d'Ångström <sup>(2)</sup>, l'émission totale de cette lampe dans un angle solide égal à l'unité est de

$$0,215 \frac{\text{calories}}{\text{sec}} = 0,9 \times 10^7 \frac{\text{ergs}}{\text{sec}}.$$

Par suite, une surface égale à la pile thermoélectrique reçoit à une distance de 1<sup>m</sup> une puissance rayonnante de

$$0,9 \times 10^7 \frac{0,14}{10^4} = 126 \frac{\text{ergs}}{\text{sec}},$$

et la déviation  $\delta$  du galvanomètre (échelle à 12<sup>m</sup>) fut trouvée égale à 18<sup>cm</sup>. Par suite, 1<sup>cm</sup> de déviation sur l'échelle correspondait à une puissance de  $7 \frac{\text{ergs}}{\text{sec}}$ .

<sup>(1)</sup> *Physik. Zeitschrift*, t. V, 1904, p. 525.

<sup>(2)</sup> *W. A.*, t. LXVII, 1899, p. 648; *Physik. Zeitschrift*, t. III, 1902, p. 258.

Ceci posé, les résultats expérimentaux furent les suivants (les longueurs d'onde  $\lambda$  sont exprimées en U. A.; les déviations  $\delta$  en centimètres de l'échelle et les puissances  $\mathcal{P}_0$  en  $\frac{\text{ergs}}{\text{sec}}$ ; les valeurs de  $\mathcal{P}_0$  entre parenthèses ont été obtenues en extrapolant la formule (29); elles permettent de se rendre compte de la puissance rayonnante des raies extrêmes du mercure) :

| $\lambda$ . | $\delta$ . | $\mathcal{P}_0$ . |
|-------------|------------|-------------------|
| 2378.....   | "          | (0,3)             |
| 2400.....   | "          | (1)               |
| 2482.....   | 0,3        | 2                 |
| 2536.....   | 0,95       | 6,5               |
| 2655.....   | 0,9        | 6,2               |
| 2970.....   | 1,85       | 13                |
| 3100.....   | 6,6        | 46                |
| 3660.....   | 11,4       | 80                |
| 4350.....   | 12,4       | 87                |
| 5460.....   | 18,8       | 132               |

Pour trouver la masse formée  $m$  qui correspond à une puissance incidente  $\mathcal{P}_0$ , il suffit d'interposer au-dessus de la cellule photochimique (§ 49) un écran de clinquant dans lequel on a percé au moyen d'une épingle 20 trous, dont la section était égale à celle des soudures de la pile. Grâce à cet étalonnage, dont on a tenu compte dans tout l'exposé de ces recherches, il m'a été possible de faire des mesures absolues.

51. *Mesure de la constante d'absorption moléculaire.* — M. Victor Henri a bien voulu, sur ma demande, déterminer, par sa méthode de photométrie des spectrogrammes (§ 35), les constantes d'absorption moléculaire  $\kappa$  des solutions dix-millimoléculaires des principaux acides de la série chloroplatinique. J'ai d'ailleurs vérifié par ma propre méthode (§ 39) les résultats obtenus pour des longueurs d'onde comprises entre  $\lambda = 2482$  U. A. et

$\lambda = 3100$  U. A. La concordance a été aussi bonne que possible.

| $\lambda$ . | Valeurs de $\alpha$ pour    |                                          |                                          |
|-------------|-----------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
|             | $\text{PtCl}^6\text{H}^2$ . | $\text{PtCl}^4(\text{OH})^2\text{H}^2$ . | $\text{PtCl}^2(\text{OH})^4\text{H}^2$ . |
| 2200.....   | $2,52 \cdot 10^7$           | $3,14 \cdot 10^7$                        | $2,00 \cdot 10^7$                        |
| 2300.....   | 1,12                        | 2,82                                     | 1,53                                     |
| 2378.....   | 1,35                        | 2,00                                     | 1,37                                     |
| 2400.....   | 1,46                        | 1,85                                     | 1,30                                     |
| 2482.....   | 2,05                        | 1,62                                     | 1,12                                     |
| 2536.....   | 2,26                        | 1,46                                     | 1,03                                     |
| 2655.....   | 2,44                        | 1,08                                     | 0,85                                     |
| 2970.....   | 0,69                        | 0,365                                    | 0,52                                     |
| 3100.....   | 0,38                        | 0,22                                     | 0,36                                     |
| 3660.....   | 0,072                       | 0,044                                    | 0,146                                    |
| 4350.....   | "                           | 0,012                                    | 0,054                                    |
| 5460.....   | "                           | 0,005                                    | "                                        |

Alors que l'absorption des acides tétra- et dichloro-platiniques augmente régulièrement avec la fréquence, l'acide hexachloroplatinique présente une large bande d'absorption dont le maximum est à  $\lambda = 2600$  U. A. et le minimum à  $\lambda = 2320$  U. A. Il sera intéressant de rechercher si cette bande d'absorption a une action sur la susceptibilité photochimique (§ 36).

52. *Variation de la susceptibilité photochimique avec la fréquence.* — Ayant déterminé ainsi par ailleurs  $\mathcal{P}_0$  et  $\alpha$ , on mesure  $\nu$  comme il a été dit plus haut (§ 44), et la formule (28) nous permet de tirer  $\sigma$ . Les Tableaux suivants résument les résultats expérimentaux

$$c = 10^{-7} \frac{\text{mol-g}}{\text{cm}^3}; \quad L = \text{cm}, 2.$$

1° ACIDE TÉTRACHLOROPLATINIQUE  $[\text{PtCl}^4(\text{OH})^2\text{H}^2 = 273]$ .

| $\lambda$ . | $\nu$ .              | $\rho$ .              | $\sigma$ .           |
|-------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| 2378.....   | $1,27 \cdot 10^{15}$ | $0,31 \cdot 10^{-10}$ | "                    |
| 2400.....   | 1,25                 | 0,82                  | "                    |
| 2482.....   | 1,22                 | 1,3                   | $1,0 \cdot 10^{-19}$ |
| 2536.....   | 1,19                 | 3,0                   | 0,70                 |
| 2655.....   | 1,14                 | 2,5                   | 0,59                 |
| 2970.....   | 1,01                 | 1,0                   | 0,11                 |
| 3100.....   | 0,97                 | 1,1                   | 0,032                |
| 3660.....   | 0,82                 | 0,68                  | 0,014                |
| 4350.....   | 0,69                 | 0,14                  | 0,0021               |
| 5460.....   | 0,54                 | 0,085                 | 0,0007               |

2° ACIDE HEXACHLOROPLATINIQUE  $[\text{PtCl}^6\text{H}^2 = 310]$ .

| $\lambda$ . | $\nu$ .              | $\rho$ .             | $\sigma$ .            |
|-------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| 2536.....   | $1,19 \cdot 10^{15}$ | $2,4 \cdot 10^{-10}$ | $0,58 \cdot 10^{-19}$ |
| 2655.....   | 1,14                 | 1,9                  | 0,48                  |
| 3100.....   | 0,97                 | 2,4                  | 0,062                 |
| 3660.....   | 0,82                 | 0,7                  | 0,011                 |

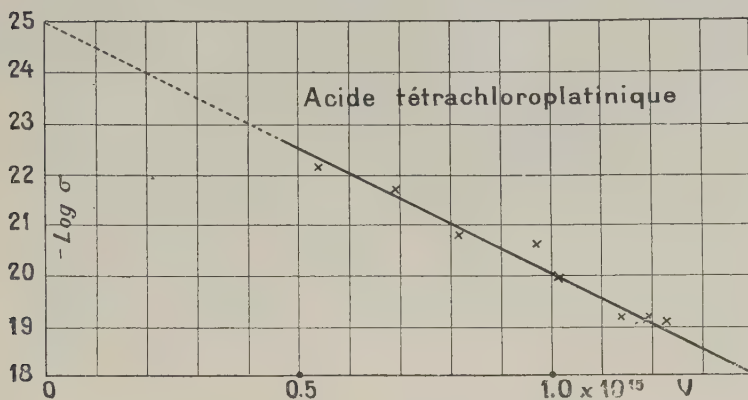
3° ACIDE DICHLOROPLATINIQUE  $[\text{PtCl}^2(\text{OH})^4\text{H}^2 = 236]$ .

| $\lambda$ . | $\nu$ .              | $\rho$ .              | $\sigma$ .            |
|-------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 2536.....   | $1,19 \cdot 10^{15}$ | $0,63 \cdot 10^{-10}$ | $0,16 \cdot 10^{-19}$ |
| 2655.....   | 1,14                 | 0,48                  | 0,13                  |
| 3100.....   | 0,97                 | 0,52                  | 0,017                 |
| 3660.....   | 0,82                 | 0,23                  | 0,0042                |
| 4350.....   | 0,69                 | 0,14                  | 0,0020                |

53. *Forme de la fonction.* — L'examen des Tableaux précédents montre que la susceptibilité photochimique  $\sigma$  varie *énormément* avec la fréquence, beaucoup plus même que la constante d'absorption  $\alpha$  (§ 51).

Si l'on porte en abscisses les fréquences  $\nu$  et en ordonnées  $\log \sigma$  (fig. 22), on constate que la courbe représentative est très sensiblement une droite comme le montrent encore les Tableaux ci-après :

Fig. 22.

1° ACIDE TÉTRACHLOROPLATINIQUE  $\text{PtCl}_4(\text{OH})_2\text{H}_2$ .

| $\lambda$ . | $\nu$ .              | $-\log \sigma$ obs. | $-\log \sigma$ calc. |
|-------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 2482.....   | $1,22 \cdot 10^{15}$ | 19,0                | 19,0                 |
| 2536.....   | 1,19                 | 19,1                | 19,1                 |
| 2655.....   | 1,14                 | 19,2                | 19,2                 |
| 2970.....   | 1,01                 | 19,9                | 20,0                 |
| 3100.....   | 0,97                 | 20,5                | 20,2                 |
| 3660.....   | 0,82                 | 20,8                | 20,9                 |
| 4350.....   | 0,69                 | 21,6                | 21,6                 |
| 5460.....   | 0,54                 | 22,1                | 22,3                 |

2° ACIDE HEXACHLOPLATINIQUE  $\text{PtCl}_6\text{H}_2$ .

| $\lambda$ . | $\nu$ .              | $-\log \sigma$ obs. | $-\log \sigma$ calc. |
|-------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 2536.....   | $1,19 \cdot 10^{15}$ | 19,2                | 19,2                 |
| 2655.....   | 1,14                 | 19,3                | 19,5                 |
| 3100.....   | 0,97                 | 20,2                | 20,3                 |
| 3660.....   | 0,82                 | 21,0                | 21,0                 |

3° ACIDE DICHLOROPLATINIQUE  $\text{PtCl}_2(\text{OH})_4\text{H}_2$ .

| $\lambda$ . | $\nu$ .              | $-\log \sigma$ obs. | $-\log \sigma$ calc. |
|-------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| 2536.....   | $1,19 \cdot 10^{15}$ | 19,8                | 19,8                 |
| 2655.....   | 1,14                 | 19,9                | 20,0                 |
| 3100.....   | 0,97                 | 20,8                | 20,7                 |
| 3660.....   | 0,82                 | 21,4                | 21,2                 |
| 4350.....   | 0,69                 | 21,7                | 21,9                 |

La fonction  $f$  (§ 48) est donc de la forme

$$(29) \quad \sigma = \varphi e^{\alpha\nu},$$

où  $\varphi$  et  $\alpha$  sont des constantes. La constante  $\varphi$  dépend encore de la température et de la nature de la réaction : c'est ce qu'on peut appeler la *labilité photochimique* du corps étudié à la température considérée. MM. Victor Henri et René Wurmser ont retrouvé une fonction sensiblement exponentielle pour l'eau oxygénée <sup>(1)</sup>.

On obtient, par suite, pour les divers acides les valeurs suivantes :

|                                              |                          |               |
|----------------------------------------------|--------------------------|---------------|
| $\text{PtCl}^6\text{H}^2$ .....              | $\varphi = 1,0.10^{-25}$ | $\alpha = 12$ |
| $\text{PtCl}^4(\text{OH})^2\text{H}^2$ ..... | $\varphi = 1,1.10^{-25}$ | $\alpha = 12$ |
| $\text{PtCl}^2(\text{OH})^4\text{H}^2$ ..... | $\varphi = 1,3.10^{-25}$ | $\alpha = 9$  |

Faisons remarquer que la relation (29) reste applicable à l'acide hexachloroplatinique, malgré la forte bande d'absorption qu'il présente vers  $\lambda = 2600$  U. A.

54. *Fréquence et température.* — Il y a lieu d'indiquer ici un rapprochement entre le rôle de la fréquence dans cette réaction photochimique et celui de la température dans la plupart des réactions chimiques ordinaires.

Le coefficient de vitesse de la plupart des réactions chimiques est une fonction exponentielle de la température absolue; le coefficient de vitesse de cette réaction photochimique est une fonction exponentielle de la fréquence. Ainsi se précise, *par des mesures cinétiques*, une analogie pressentie par MM. Daniel Berthelot et Henri Gaudechon <sup>(2)</sup>, qui s'appuyaient sur de simples observations qualitatives.

<sup>(1)</sup> Victor HENRI et René WURMSER, *C. R. Acad. Sc.*, t. 157, 1913, p. 126.

<sup>(2)</sup> *Bulletin de la Société française de Physique*, 15 mars 1912.

55. Variation du quotient  $\frac{h\nu}{\varepsilon}$  en fonction de la fréquence.

— Enfin, il a paru intéressant de rechercher comment le quotient  $\frac{h\nu}{\varepsilon}$ , que nous avons déjà fait intervenir (§ 45), variait en fonction de la fréquence  $\nu$ . En s'appuyant sur la relation

$$\varepsilon = \frac{P_a}{\nu} \frac{\partial \mathcal{N}}{\partial N}$$

que nous avons rencontrée au même endroit, on peut facilement, au moyen des données précédentes, dresser le Tableau suivant :

| $\lambda$ . | $\nu$ .              | $h\nu$ .            | $\varepsilon$ .      | $\frac{h\nu}{\varepsilon}$ . |
|-------------|----------------------|---------------------|----------------------|------------------------------|
| 2378.....   | $1,27 \cdot 10^{15}$ | $8,3 \cdot 10^{12}$ | $1,7 \cdot 10^{-12}$ | 4,9                          |
| 2400.....   | 1,25                 | 8,1                 | 2,2                  | 3,7                          |
| 2482.....   | 1,22                 | 7,9                 | 2,7                  | 2,9                          |
| 2536.....   | 1,19                 | 7,7                 | 3,6                  | 2,1                          |
| 2655.....   | 1,14                 | 7,4                 | 4,0                  | 1,8                          |
| 2970.....   | 1,01                 | 6,6                 | 19                   | 0,35                         |
| 3100.....   | 0,97                 | 6,3                 | 59                   | 0,11                         |
| 3660.....   | 0,82                 | 5,3                 | 128                  | 0,041                        |
| 4350.....   | 0,69                 | 4,5                 | 480                  | 0,009                        |
| 5460.....   | 0,54                 | 3,5                 | 830                  | 0,004                        |

Ce dernier quotient, qui devrait rester constant si la loi d'Einstein (Chap. VII) s'appliquait, varie dans le rapport de 1 à 1000 : alors que dans l'extrême ultraviolet, il se détruit 5 molécules pendant l'absorption d'un quantum (§ 64), dans le jaune, au contraire, il faut absorber 250 quanta pour décomposer une molécule ; les quanta sont d'autant plus efficaces que leur fréquence est plus grande.

## 56. Influence de la température sur la vitesse de réaction.

— En dernier lieu, j'ai fait quelques mesures pour déterminer l'influence de la température sur la vitesse de réaction.

On sait que le coefficient de vitesse des réactions ordinaires varie beaucoup avec la température (environ de 0,2 ou 0,3 par degré), alors que celui des réactions photochimiques est presque constant. Comme nous l'avons indiqué plusieurs fois (§ 26 et 27), nous n'avons pas ici une réaction purement photochimique, puisque la lumière se borne à accroître la vitesse de réaction.

Il fallait donc s'attendre à trouver une assez forte influence de la température. En effet, en faisant des mesures, *le même jour*, à des températures variant entre 8° et 18°, les valeurs obtenues pour la labilité photochimique de l'acide tétrachloroplatinique ont été :

|                                       |                                |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| $\theta = 8^{\circ} \text{ C.}$ ..... | $\varphi = 0,9 \cdot 10^{-25}$ |
| $\theta = 13^{\circ}$ .....           | $\varphi = 1,1$                |
| $\theta = 18^{\circ}$ .....           | $\varphi = 1,3$                |

ce qui permet d'écrire, dans un petit intervalle de température,

$$(30) \quad \varphi = 1,1 \cdot 10^{-25} [1 + 0,04(\theta - 13)].$$

Le coefficient de température 0,04 est donc relativement élevé; il est à rapprocher de celui (0,022) obtenu par MM. Victor Henri et Wurmser <sup>(1)</sup> pour l'eau oxygénée. Les deux réactions sont donc très analogues, quoique leurs chaleurs de réaction soient de signes contraires (§ 26).

57. *Formule générale.* — En réunissant les formules (28), (29) et (30), nous obtenons une relation générale qui donne la vitesse de réaction  $\nu$  au début de l'hydrolyse des acides chloroplatiniques :

$$(31) \quad \nu = \varphi \mathcal{N} (1 + \alpha \Delta\theta) e^{\alpha \nu} \mathcal{P}_0 c \frac{1 - e^{-\chi L c}}{\chi},$$

---

(1) *Bulletin de la Société française de Physique*, 16 mai 1913. Rappelons que Valot (*C. R. Acad. Sc.*, t. 125, 1897, p. 857) avait signalé une importante influence de la température sur la vitesse de décomposition photochimique des solutions d'acide oxalique.

en fonction de l'épaisseur  $L$ , de la concentration moléculaire  $c$ , de la température  $\theta$ , de la puissance  $\mathcal{P}_0$  et de la fréquence  $\nu$  du rayonnement incident.

Les coefficients  $\mathfrak{N}$ ,  $\kappa$ ,  $\varphi$ ,  $a$  et  $\alpha$  sont caractéristiques du corps considéré. Dans le cas de l'acide tétrachloro-platinique (de masse moléculaire  $\mathfrak{M} = 273$ ), la constante d'absorption moléculaire  $\kappa$  est donnée en fonction de la fréquence par le Tableau du paragraphe 51. La labilité photochimique  $\varphi$  est de  $1,1 \cdot 10^{-25}$  C.G.S. à la température de  $13^\circ \text{C}$ ., son coefficient de température est  $a = 0,04$  et son coefficient de fréquence  $\alpha$  est égal à 12 C.G.S.

---

## CHAPITRE VI.

## Décomposition de l'acide oxalique.

58. *Autres réactions photochimique des électrolytes.* — Parmi les autres réactions que j'ai expérimentées, je n'en ai pas trouvé dont l'étude fût aussi facile et les résultats aussi nets que dans l'hydrolyse des acides chloroplatiniques.

Il est quelques remarques que j'ai eu l'occasion de faire au cours de ces recherches et que je désire mentionner, car elles rectifient ou complètent certains détails qui se trouvent dans la littérature <sup>(1)</sup>.

1° Les solutions étendues de ferrioxalate de potassium sont réduites en présence de la lumière; mais, abandonnées ensuite à l'obscurité, elles sont réoxydées par l'oxygène de l'air.

2° Les solutions aqueuses de sels d'argent ( $\text{NO}^3 \text{Ag}$ ,  $\text{SO}^4 \text{Ag}^2$ ) ne sont pas sensibles à la lumière, pas plus que celles de nitrate d'uranyle  $(\text{NO}^3)^2 \text{UO}^2$ .

3° Les solutions contenant en suspension des traces de chlorure d'argent  $\text{ClAg}$  (obtenu par double décomposition de solutions très diluées de  $\text{ClK}$  et de  $\text{NO}^3 \text{Ag}$ ) augmente rapidement de conductivité à la lumière, mais on ne peut guère espérer tirer des renseignements quantitatifs de cette réaction en milieu hétérogène.

4° Les solutions d'acide chloroplatineux et de chloroplatinites ne sont pas sensibles à la lumière.

5° Les solutions d'acide chloraurique  $\text{AuCl}^4 \text{H}$  s'hydrolysent rapidement dans l'obscurité et parviennent ainsi

---

(1) Voir notamment EDER, *Photochemie*, Halle, 1906.

à un état stable, sur lequel la lumière n'a pas d'action <sup>(1)</sup>.

6° Les solutions d'acide oxalique pur sont à peine sensibles à la lumière; mais la vitesse de réaction est augmentée dans de très fortes proportions par la présence de sels d'uranyle. Je dirai quelques mots pour terminer de cette réaction, qui m'a permis de faire quelques mesures intéressantes <sup>(2)</sup>.

59. *Historique.* — La décomposition photochimique des solutions de sels d'uranyle a été étudiée par différents auteurs, notamment par Seekamp <sup>(3)</sup>, par Fay <sup>(4)</sup> et par Bruner et Kozak <sup>(5)</sup> : il semble résulter de ces expériences que le nitrate d'uranyle intervient comme catalyseur et se retrouve intact à la fin de la réaction.

En même temps que je poursuivais ces recherches, M. Marc Landau <sup>(6)</sup> a publié un intéressant travail sur cette même réaction et a étudié l'influence de divers catalyseurs sur la décomposition des solutions d'acide oxalique.

60. *Étude cinétique.* — J'ai appliqué, dans ces mesures, la méthode décrite plus haut (Chap. I) et le montage optique indiqué au paragraphe 31 ( $\lambda = 2536$  U. A.).

La solution était millimoléculaire par rapport à l'acide oxalique et millimoléculaire par rapport au nitrate d'uranyle.

Le Tableau suivant et la courbe ci-après (fig. 23) reproduisent les résultats expérimentaux.  $K_1$  et  $K_2$  sont

<sup>(1)</sup> Contrairement à ce qu'a indiqué Sonstadt (*Eders Jahrb. f. Photogr.*, 1899, p. 466).

<sup>(2)</sup> Marcel BOLL, *Décomposition photochimique des solutions d'acide oxalique en présence de nitrate d'uranyle* (*C. R. Acad. Sc.*, t. 156, 1913, p. 1891).

<sup>(3)</sup> *Ann. d. Chemie*, t. CXXII, p. 113.

<sup>(4)</sup> *Americ. chem. Journal*, t. XVIII, 1896, p. 269.

<sup>(5)</sup> *Zeitschr. f. Elektrochemie*, t. XVII, 1911, p. 357.

<sup>(6)</sup> *C. R. Acad. Sc.*, t. 156, 1913, p. 1894.

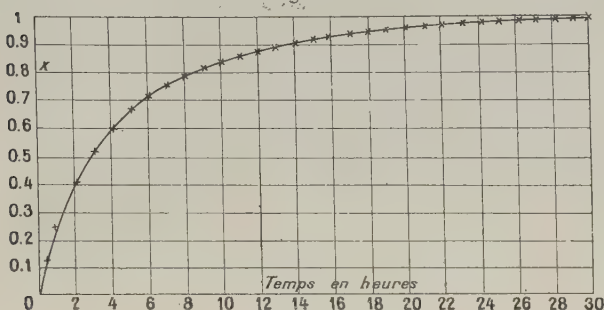
les coefficients de vitesse de la réaction supposée unimoléculaire ou bimoléculaire.

| Heures.      | $t$<br>en sec. | R<br>en ohms. | $\mu$<br>en $\frac{\text{mhos}}{\text{cm}}$ . | $(1-x)$ . | $K_1$ .            | $K_2$ .             |
|--------------|----------------|---------------|-----------------------------------------------|-----------|--------------------|---------------------|
| 0...         | 0              | 45200         | $590 \cdot 10^3$                              | 1,000     | "                  | "                   |
| 1...         | 3600           | 52300         | 500                                           | 0,759     | $67 \cdot 10^{-3}$ | $8,7 \cdot 10^{-2}$ |
| 2...         | 7200           | 59500         | 440                                           | 0,598     | 63                 | 9,6                 |
| 3...         | 10800          | 65700         | 399                                           | 0,490     | 57                 | 9,8                 |
| 4...         | 14400          | 71200         | 368                                           | 0,407     | 55                 | 10                  |
| 5...         | 18000          | 76800         | 341                                           | 0,333     | 54                 | 11                  |
| 6...         | 21600          | 81100         | 323                                           | 0,285     | 52                 | 12                  |
| 7...         | 25200          | 85400         | 307                                           | 0,242     | 50                 | 12                  |
| 8...         | 28800          | 89200         | 294                                           | 0,208     | 49                 | 13                  |
| 9...         | 32400          | 92200         | 284                                           | 0,182     | 47                 | 14                  |
| 10...        | 36000          | 94900         | 276                                           | 0,160     | 46                 | 15                  |
| 11...        | 39600          | 97300         | 269                                           | 0,141     | 41                 | 15                  |
| 12...        | 43200          | 99600         | 263                                           | 0,125     | 41                 | 16                  |
| 13...        | 46800          | 102200        | 256                                           | 0,107     | 40                 | 18                  |
| 14...        | 50400          | 103800        | 252                                           | 0,096     | 40                 | 19                  |
| 15...        | 54000          | 106300        | 246                                           | 0,080     | 40                 | 21                  |
| 16...        | 57600          | 107800        | 243                                           | 0,072     | 40                 | 22                  |
| 17...        | 61200          | 109000        | 240                                           | 0,064     | 40                 | 23                  |
| 18...        | 64800          | 110300        | 237                                           | 0,056     | 40                 | 26                  |
| 19...        | 68400          | 111800        | 234                                           | 0,048     | 40                 | 29                  |
| 20...        | 72000          | 112700        | 232                                           | 0,043     | 41                 | 33                  |
| 21...        | 75600          | 113600        | 230                                           | 0,038     | 40                 | 35                  |
| 22...        | 79200          | 115000        | 227                                           | 0,029     | 40                 | 39                  |
| 23...        | 82800          | 116000        | 225                                           | 0,023     | 40                 | 46                  |
| 24...        | 86400          | 117000        | 223                                           | 0,019     | 40                 | 57                  |
| 25...        | 90000          | 117800        | 222                                           | 0,016     | 40                 | 65                  |
| 26...        | 93600          | 118300        | 221                                           | 0,013     | 40                 | 74                  |
| 27...        | 97200          | 119000        | 220                                           | 0,011     | 41                 | 90                  |
| 28...        | 100800         | 119500        | 219                                           | 0,008     | 42                 | 115                 |
| 29...        | 104600         | 119800        | 218                                           | 0,006     | 44                 | 163                 |
| 30...        | 108200         | 120100        | 218                                           | 0,005     | 43                 | 170                 |
| $\infty$ ... | $\infty$       | 121200        | 216                                           | 0,000     | "                  | "                   |

Alors que le coefficient  $K_2$  varie dans le rapport de 1 à 20, le coefficient  $K_1$  reste sensiblement constant et les

petites divergences peuvent très bien provenir de ce que les corps en présence ne sont pas complètement ionisés.

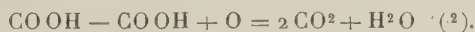
Fig. 23.



La réaction paraît donc *unimoléculaire* : si le nitrate d'uranyle intervient chimiquement, il faut admettre qu'il se reforme <sup>(1)</sup> au fur et à mesure, de sorte que sa concentration reste constante et n'influe pas sur l'ordre de la réaction.

61. *Réaction chimique.* — La conductivité finale  $\mu_B = 216.10^3$  permet de se faire une idée sur les corps qui se sont formés : elle est très sensiblement égale à la conductivité moléculaire du nitrate d'uranyle  $200.10^3$ , augmentée de deux fois celle de l'acide carbonique qui est  $12.10^3$ . Au contraire, s'il se produisait de l'acide formique ( $\mu = 180.10^3$ ), elle serait au moins de  $380.10^3$ .

C'est donc l'équation suivante qui paraît rendre compte de la réaction



J'ajouterai en outre que :

1° Des dosages ont montré <sup>(3)</sup> que tout le carbone

<sup>(1)</sup> Sans doute sous l'action de l'oxygène de l'air (§ 70).

<sup>(2)</sup> + 73500 calories.

<sup>(3)</sup> C. R. Acad. Sc., t. 157, 1913, p. 334.

passait dans ces conditions à l'état d'acide carbonique;

2° J'ai exposé à la lumière un mélange de nitrate d'uranyle et d'acide formique et j'ai constaté qu'il n'était pas sensible à la lumière. Donc, si l'acide formique était un produit intermédiaire, on devrait le retrouver intact à la fin de la réaction.

62. *Vitesse de réaction et puissance absorbée.* — La réaction étant unimoléculaire, la formule générale (25) devient, pour  $p = 1$ ,

$$\nu = \sigma \mathcal{Q}_0 \frac{(1 - e^{-\kappa L c})}{\kappa} = \frac{\sigma}{\kappa} \mathcal{Q}_a.$$

La vitesse de réaction doit être proportionnelle à la puissance absorbée  $\mathcal{Q}_a$ , *quelle que soit la concentration*. C'est bien ce que vérifie l'expérience (la puissance incidente était toujours de  $6,5 \frac{\text{ergs}}{\text{sec}}$ ).

| $c$ en $\frac{\text{mol-g}}{\text{cm}^3}$ . | $\nu$ en $\frac{\text{g}}{\text{sec}}$ . | $\mathcal{Q}_a$ en $\frac{\text{ergs}}{\text{sec}}$ . | $\frac{\mathcal{Q}_a}{\nu}$ . |
|---------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------|
| $10^{-6}$ .....                             | 50 $\cdot 10^{-10}$                      | 5,2                                                   | $1,04 \cdot 10^9$             |
| 5 $\cdot 10^{-7}$ .....                     | 32                                       | 3,5                                                   | 1,09                          |
| $1,25 \cdot 10^{-7}$ .....                  | 8,3                                      | 1,0                                                   | 1,20                          |
| $3,1 \cdot 10^{-8}$ .....                   | 2,7                                      | 0,3                                                   | 1,11                          |

La constante d'absorption moléculaire  $\kappa$  est de  $5,3 \cdot 10^6$ ; ce qui donne pour la susceptibilité photochimique du mélange étudié

$$\sigma = 1,8 \cdot 10^{-3},$$

pour la longueur d'onde  $\lambda = 2536$  U. A.

63. *Énergie absorbée pendant la destruction d'une molécule.* — L'énergie absorbée  $\epsilon$  pendant la réaction d'une molécule d'acide oxalique est en moyenne de

$$\epsilon = \frac{\mathcal{Q}_a}{\nu} \frac{\mathcal{N}}{N},$$

où  $N = 7 \cdot 10^{23}$  est le nombre d'Avogadro et  $\mathfrak{N} = 90$  la masse moléculaire. Il vient

$$\varepsilon = 1,1 \cdot 10^9 \frac{90}{7 \cdot 10^{23}} = 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ erg.}$$

Cette énergie absorbée  $\varepsilon$  peut être comparée à d'autres grandeurs qui pourraient bien jouer un rôle dans le phénomène, c'est-à-dire à la chaleur de réaction, au quantum d'Einstein et à l'énergie cinétique moyenne d'une molécule.

1° La chaleur de réaction correspondant à la destruction d'une molécule est égale à (§ 61)

$$J \frac{Q}{N} = \frac{4,2 \cdot 10^7 \times 73.500}{7 \cdot 10^{23}} = 4,4 \cdot 10^{-11} \text{ erg.}$$

Cette chaleur de réaction est environ 300 fois plus grande que l'énergie rayonnante absorbée <sup>(1)</sup>; c'est l'inverse de ce qui se passe pour les acides chloroplatiniques (§ 45).

2° Il est intéressant de comparer  $\varepsilon$  à l'énergie cinétique moyenne d'une molécule. La théorie cinétique pose qu'à une même température, toutes les molécules possèdent la même énergie cinétique moyenne; il suffit pour cela de reprendre le calcul pour une molécule d'hydrogène de masse  $m = \frac{2}{N} \overline{g}$  et de vitesse moyenne  $u = 2 \cdot 10^5 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ ;

$$\frac{1}{2} m u^2 = \frac{1}{2} \frac{2}{N} u^2 = \frac{1}{2} \frac{2}{7 \cdot 10^{23}} (2 \cdot 10^5)^2 = 6 \cdot 10^{-14} \text{ erg};$$

telle est l'énergie correspondant à trois degrés de liberté, et pour un degré de liberté, on a

$$w = 2 \cdot 10^{-14} \text{ erg.}$$

Dans les conditions de l'expérience, l'énergie absorbée  $\varepsilon$

<sup>(1)</sup> Rappelons que MM. Victor Henri et René Wurmser ont trouvé, pour l'eau oxygénée, égalité entre la chaleur *dégagée* par la réaction et l'énergie rayonnante *absorbée* (*C. R. Acad. Sc.*, t. 157, 1913, p. 126).

pendant la réaction d'une molécule est environ égale à 10 fois l'énergie cinétique moyenne  $\bar{w}$  de cette molécule correspondant à un degré de liberté : il s'ensuit que l'absorption augmente très notablement l'énergie interne d'une molécule. Si l'on admet que les rencontres moléculaires ne peuvent être suivies d'une réaction chimique que si elles ont lieu entre des molécules douées d'une énergie suffisante (*noyaux*, § 25), le calcul précédent permet de concevoir pourquoi les réactions photochimiques mentionnées plus haut ne se produisent pratiquement pas dans l'obscurité.

3° Enfin on peut comparer cette énergie  $\varepsilon$  au quantum  $h\nu$  d'Einstein que nous avons trouvé (§ 45) égal à

$$h\nu = 7,7 \cdot 10^{-12} \text{ erg,}$$

et l'on a par suite

$$\varepsilon = 0,02 h\nu;$$

*l'énergie absorbée pendant la réaction d'une molécule est très inférieure au quantum d'Einstein, puisqu'il y a réaction de 50 molécules par quantum absorbé.*

---

## CHAPITRE VII.

## La théorie de Bodenstein.

64. *Les quantums d'énergie (Planck).* — Déjà, à plusieurs reprises, j'ai été amené à parler de quantums d'énergie (§ 45, 55 et 62), et il paraît intéressant de rappeler comment cette notion fondamentale a été introduite, en Physique, dans le but d'interpréter théoriquement les résultats expérimentaux sur l'émission du corps noir.

En se basant sur des théories qui semblaient inébranlables, telles que les principes de la mécanique statistique et la théorie électromagnétique de la lumière, Rayleigh <sup>(1)</sup>, puis Jeanes <sup>(2)</sup> sont parvenus à représenter l'émission d'un corps noir par une loi remarquable qui porte leur nom, qui a été vérifiée expérimentalement pour les petites fréquences, mais qui n'est certainement pas exacte, puisqu'elle aboutit notamment à cette conséquence absurde qu'à n'importe quelle température la puissance totale émise par un corps noir doit être *infinie*. Le même raisonnement fut repris de façons forts différentes par plusieurs physiciens, notamment par H.-A. Lorentz <sup>(3)</sup>, et toujours on est retombé sur la loi de Rayleigh-Jeanes. H. Poincaré <sup>(4)</sup> a même démontré depuis qu'on doit *nécessairement* aboutir à cette loi, si l'émission a lieu d'une façon continue, autrement dit si les électrons, dont les vibrations produisent le rayonnement, peuvent acquérir n'importe quelle énergie cinétique.

(<sup>1</sup>) RAYLEIGH, *Phil. Mag.*, t. XLIX, 1900, p. 359.

(<sup>2</sup>) JEANES, *Phil. Mag.*, t. X, 1905, p. 91.

(<sup>3</sup>) *Revue générale des Sciences*, t. XX, 1909, p. 14.

(<sup>4</sup>) *Journal de Physique*, 5<sup>e</sup> série, t. II, 1912, p. 5.

Dès 1900, Max Planck <sup>(1)</sup> avait admis que l'énergie d'un oscillateur ne pouvait varier que par bonds successifs égaux (*quantums* ou *grains d'énergie*); d'après Planck, la valeur de ce quantum  $E$  ne dépendrait en aucune façon de la nature de l'oscillateur, mais elle serait proportionnelle à sa fréquence  $\nu$  :

$$E = h\nu,$$

$h$  étant une constante universelle égale à  $6,5 \times 10^{-27}$ .

Cette hypothèse, qui a paru tout d'abord si étrange, a été fertile en conséquences dont plusieurs furent inattendues. Tout d'abord, elle permet de retrouver très exactement la répartition de l'énergie dans le spectre du corps noir et fournit par surcroît une détermination du nombre d'Avogadro, qui concorde très suffisamment avec les autres. De plus, grâce à la théorie des quantums, Einstein a pu rendre compte de l'influence de la température sur la chaleur spécifique des corps solides et donner une interprétation des écarts à la loi de Dulong et Petit. Enfin, comme nous allons le voir, l'hypothèse de Planck a fourni au même Einstein l'occasion de découvrir la loi de l'équivalence photochimique.

**65. L'équivalent photochimique d'Einstein.** — En appliquant la théorie des quantums aux phénomènes photochimiques, Einstein est parvenu à cette loi importante qu'il a réobtenue depuis <sup>(2)</sup> à partir des seuls principes de la thermodynamique, en se basant toutefois sur quelques hypothèses vraisemblables.

Einstein considère un gaz, dont les molécules se *dé-doublent* suivant une réaction *unimoléculaire* et *réversible*, c'est-à-dire que les molécules réagissent indépendam-

---

<sup>(1)</sup> *Ann. d. Phys.*, 4<sup>e</sup> série, t. I, 1900, p. 120.

<sup>(2)</sup> *Journal de Physique*, 5<sup>e</sup> série, t. III, 1913, p. 277.

ment les unes des autres, que la transformation chimique ne s'effectue que sous l'influence du rayonnement et que la réaction inverse restitue l'énergie absorbée sous forme de radiations de même fréquence <sup>(1)</sup>. Enfin, deux dernières hypothèses qui ne paraissent encore jamais avoir été infirmées par l'expérience <sup>(2)</sup> : il suppose que la vitesse de réaction est proportionnelle à la puissance rayonnante incidente et que l'énergie rayonnante absorbée par la destruction d'une molécule-gramme ne dépend pas de la valeur de la puissance incidente.

Toutes ces conditions étant remplies, Einstein montre que l'énergie absorbée  $\epsilon$  par la décomposition d'une molécule n'est en aucune façon fonction du mécanisme absorbant ni de la nature de la réaction, mais qu'elle dépend *exclusivement* de la fréquence du rayonnement incident suivant la loi

$$\epsilon = h\nu,$$

où  $\epsilon$  représente la fréquence et  $h = 6,5 \times 10^{-27}$  est la constante universelle de Planck : *l'absorption d'un quantum d'énergie correspond toujours à la réaction d'une molécule.*

66. *Application de la loi d'Einstein.* — En fait, on ne connaît aucune réaction photochimique pouvant servir d'illustration au cas idéal d'Einstein, puisqu'on n'a jamais observé de gaz qui, sous l'influence d'un rayonnement, se décompose suivant une réaction unimoléculaire. Aussi l'application de la loi de l'équivalence photochimique aux phénomènes déjà étudiés peut-elle paraître bien arbitraire. Il n'est cependant pas sans intérêt de comparer, quand cela est possible et comme je l'ai fait précédemment

---

(1) Einstein exprime ce fait en disant qu'il y a équilibre thermodynamique entre les molécules présentes et le rayonnement.

(2) Sauf peut-être pour la plaque photographique.

(§ 45, 55 et 62), l'énergie *effectivement* absorbée  $\epsilon$  pendant la destruction d'une molécule à la valeur du quantum d'Einstein  $h\nu$  : la valeur du quotient  $\frac{h\nu}{\epsilon}$  indique le nombre de molécules décomposées par quantum d'énergie absorbé.

Si l'on évalue ce quotient pour les diverses réactions photochimiques suffisamment bien étudiées, on trouve des nombres compris entre  $10^6$  et 0,002 ; sur quatorze exemples cités par Bodenstein <sup>(1)</sup>, il y en a cinq pour lesquels  $\frac{h\nu}{\epsilon}$  est de l'ordre de grandeur de l'unité.

Il faut, en outre, insister à nouveau sur ce fait que ce nombre perd toute signification théorique dans le cas des réactions bimoléculaires, puisque, comme nous l'avons vu (§ 45), le quotient  $\frac{h\nu}{\epsilon}$  est proportionnel à la concentration.

67. *Théorie de Bodenstein* <sup>(1)</sup>. — Quoi qu'il en soit de l'application de la loi d'Einstein, elle constitue jusqu'à présent le seul guide qui permette de concevoir une interprétation théorique des phénomènes photochimiques. Aussi certains auteurs, en particulier Baly <sup>(2)</sup> et Bodenstein <sup>(3)</sup>, ont-ils émis l'hypothèse que, dans toutes les réactions photochimiques, le quotient  $\frac{h\nu}{\epsilon}$  devait être normalement égal à l'unité, et ils ont attribué les écarts observés à des effets secondaires (influence du milieu pour Baly, actions électro-iques pour Bodenstein).

Bodenstein accepte la théorie de Stark suivant laquelle toute réaction photochimique commencerait par un effet

<sup>(1)</sup> MAX BODENSTEIN, *Verh. d. deutsch. physik. Gesellsch.*, t. XV, 1913, p. 690-704, et *Zeitschrift für physik. Chemie*, t. LXXXV, 1913, p. 329-397.

<sup>(2)</sup> *Physikalische Zeitschrift*, t. XIV, 1913, p. 898.

<sup>(3)</sup> *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. LXXXV, 1913, p. 329-397.

*photo-électrique*, consistant en l'émission d'un électron par certaines molécules, laquelle émission nécessiterait l'absorption d'un quantum  $h\nu$  d'énergie : la molécule se trouve alors brisée en deux fragments, un électron chargé négativement et un reste positif très propre à réagir, qui constitue un *noyau* de réaction (§ 37).

Bodenstein distingue alors deux cas différents :

1<sup>o</sup> Dans les réactions dites *primaires* (ou *directes*), le reste positif entre simplement en réaction : il s'ensuit qu'à chaque quantum absorbé correspondra la formation d'une molécule. Comme exemples de réactions primaires, l'auteur cite la décomposition de l'acide iodhydrique, de l'ammoniaque, du lévulose, etc.; la formation de l'ozone; la polymérisation de l'anthracène et de la nitrobenzaldéhyde, la transformation du soufre; l'action de l'acide chromique sur la quinine et du chlore sur l'ozone.

2<sup>o</sup> Au contraire, dans les réactions dites *secondaires* (ou *indirectes*), Bodenstein estime que l'absorption d'un quantum libère un électron, lequel peut alors se fixer sur une molécule et la rendre apte à réagir. Après la réaction, l'électron redevient libre et peut activer de nouvelles molécules. L'auteur explique ainsi que plusieurs centaines de molécules puissent entrer en réaction sous l'influence d'un seul électron formé, c'est-à-dire en même temps qu'un seul quantum est absorbé. Parmi ces réactions, Bodenstein a fait une étude expérimentale de la synthèse de l'acide chlorhydrique à partir des corps simples. Il rattache à ce type de phénomènes les deux réactions que j'ai étudiées ici même : hydrolyse des acides chloroplatiniques et décomposition de l'acide oxalique en présence de nitrate d'uranyle. Enfin il indique comme autres exemples la décomposition de l'ozone et de l'eau oxygénée, l'action de l'oxygène sur la quinine et l'acide iodhydrique, l'hydrolyse de l'acétone, la formation du chlorure de carbonyle, la bromuration du toluène, etc.

68. *Essais de vérification expérimentale.* — Après avoir pris connaissance de cette théorie, j'ai cherché à la vérifier expérimentalement, en l'appliquant aux deux réactions que je venais d'étudier. Pour montrer le rôle possible des électrons, on pouvait essayer d'en produire artificiellement dans les solutions soumises au rayonnement.

1<sup>o</sup> La première idée qui se présente à l'esprit est de libérer les électrons par effet photoélectrique. Il ne fallait pas songer à introduire une lame métallique dans le liquide, car les électrons n'auraient pu s'éloigner de la lame elle-même et l'effet aurait certainement été insensible. Au contraire, on aurait pu s'attendre à ce qu'une suspension de métaux colloïdaux, comme l'or ou le platine, en libérant par effet Hertz des électrons dans toute la masse, provoquât une augmentation de la vitesse de réaction. J'ai fait plusieurs séries d'expériences avec des colloïdes très purs, en mesurant chaque fois l'absorption du colloïde et la vitesse de réaction. Le résultat de ces déterminations a été négatif : les colloïdes n'ont eu comme effet que de diminuer la vitesse de réaction dans la mesure de leur propre absorption. Une objection de principe qu'on peut faire à cette méthode, c'est qu'on n'a jamais pu prouver que les *sols* métalliques donnent un effet photoélectrique ; mais ce phénomène semble vraisemblable, puisque certains *gels* métalliques présentent un effet photoélectrique très intense (Geitel, Pohl et Pringsheim, etc.).

2<sup>o</sup> Une autre série d'expériences ne soulève pas la même critique : puisque, d'après Bodenstein, il se produit des électrons dans tout phénomène photochimique, si l'on mélange deux solutions sensibles à la lumière <sup>(1)</sup>,

---

(1) Mais naturellement incapables de réagir chimiquement l'une sur l'autre.

il est probable que les électrons libérés par un des corps réagiront sur l'autre et que la vitesse de réaction sera modifiée. J'ai ajouté à une solution d'acide chloroplatinique une solution d'eau oxygénée, et je n'ai obtenu comme effet que le ralentissement dû à l'absorption propre de l'eau oxygénée. J'ai aussi mélangé deux solutions, l'une d'acide chloroplatinique, l'autre d'acide oxalique et de nitrate d'uranyle; la variation de conductivité a été celle qu'on pouvait prévoir d'après la règle d'additivité.

3° Enfin, pour mettre en évidence le rôle possible des électrons, on peut songer à provoquer la réaction par la présence de matières radioactives et il est facile de calculer la masse de bromure de radium capable d'envoyer sur la solution un nombre d'électrons égal à celui des quanta présents dans le rayonnement ultraviolet employé.

Dans le cas de l'acide tétrachloroplatinique, la puissance absorbée est  $3,6 \frac{\text{ergs}}{\text{sec}}$  environ, alors que la destruction d'une molécule (§ 45) exige  $0,36 \cdot 10^{-11}$  erg. Il en résulte que le nombre de molécules détruites par seconde est  $\frac{3,6}{0,36 \times 10^{11}} = 10^{12}$ . En admettant qu'un électron libère une molécule, il faudrait absorber dans la solution  $10^{12}$  électrons, et par suite en envoyer *au moins* 10 fois plus, c'est-à-dire  $10^{13}$ .

Or la période de transformation du radium est de 1750 ans : au bout de ce temps, une molécule-gramme de bromure de radium (386<sup>g</sup>) aura émis une demi-molécule-gramme d'hélium, c'est-à-dire  $\frac{1}{2} \times 7 \times 10^{23}$  molécules d'hélium chargées positivement et, par suite, un nombre double d'électrons. Ce qui donne pour le nombre d'électrons produits par seconde

$$\frac{7 \times 10^{23}}{1750 \times 365 \times 86.400} = 12 \cdot 10^{13}.$$

En comparant les deux nombres, on voit qu'il faudrait faire agir  $\frac{386}{12} = 32^{\text{g}}$  de sel de radium pur sur  $1\text{ cm}^3$  de solution pour obtenir un effet analogue à celui du rayonnement ultraviolet. Nous nous heurtons là à des impossibilités expérimentales.

Le calcul précédent permet de comprendre pourquoi M. Victor Henri a obtenu des résultats négatifs avec l'eau oxygénée <sup>(1)</sup>, lorsqu'il l'a soumise au rayonnement de quelques centigrammes de bromure de radium.

69. *Influence retardatrice de l'oxygène de l'air.* — Les considérations précédentes rendent assez improbable le rôle prédominant que Bodenstein attribue aux électrons dans les réactions photochimiques. Mais il est une autre conséquence de sa théorie sur laquelle il insiste beaucoup et qui peut être confrontée directement avec l'expérience.

Pour expliquer les résultats expérimentaux qu'il a obtenus avec le mélange  $\text{Cl}^2 + \text{H}^2$ , Bodenstein admet que les électrons libérés (§ 67) peuvent non seulement se fixer sur des noyaux de réaction qu'ils activent, mais encore sur des molécules d'éléments fortement électro-négatifs comme  $\text{O}^2$  <sup>(2)</sup>; les électrons ainsi fixés ne peuvent activer d'autre molécule, d'où l'influence retardatrice de l'oxygène. En partant de plusieurs hypothèses sur lesquelles nous ne pouvons insister ici, il retrouve ma formule (21) donnant la vitesse  $\nu$  d'hydrolyse des acides chloroplatiniques :

$$\nu = \sigma \mathfrak{P}_0 c^2,$$

mais où  $\sigma$  est de la forme

$$\sigma = \frac{k}{c'},$$

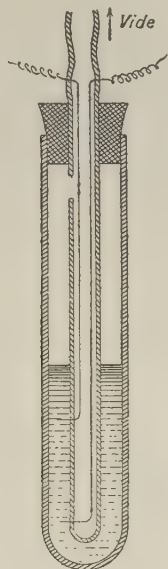
<sup>(1)</sup> Victor HENRI, Société française de Physique, 18 décembre 1903.

<sup>(2)</sup> Max BODENSTEIN, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. LXXXV, 1913, p. 364.

$k$  étant une constante et  $c'$  la concentration de l'oxygène libre dans la solution.

A ce propos, Bodenstein estimait qu'il n'y a pas lieu d'établir d'analogie entre cette réaction et les réactions purement chimiques, « puisque le produit de la réaction » n'a rien à faire avec la loi photochimique; la concordance » entre l'allure prévue par la cinétique ordinaire et l'allure » observée est donc toute fortuite » et doit s'expliquer par un mécanisme électronique.

Fig. 24.



70. *Expériences sous pression réduite.* — Devant ces affirmations qui heurtaient nos idées sur le mécanisme des réactions photochimiques, nous avons pensé, M. Victor Henri et moi, qu'il y avait lieu d'instituer une série d'expériences permettant de faire varier la concentration de l'oxygène <sup>(1)</sup>.

<sup>(1)</sup> Marcel BOÏL et Victor HENRI, *C. R. Acad. Sc.*, t. 158, 1914, p. 32.

Après quelques tâtonnements, nous avons enfermé les solutions dans un tube à essais en quartz (*fig. 24*), dans lequel plongeait un tube de verre porteur de deux fils de platine <sup>(1)</sup>, qui permettaient de suivre la réaction par la mesure des conductivités (Chap. I). Le tube, dans lequel on avait fait le vide avec la trompe à eau (pression = 1<sup>cm</sup>,5 de mercure), est soumis pendant 3 minutes par exemple au rayonnement *total* d'un arc au mercure en quartz; puis on laisse rentrer l'air, on agite et l'on réexpose pendant 3 minutes.

Si les déductions de Bodenstein étaient exactes, on devrait avoir une vitesse de réaction  $\frac{76}{1,5} = 50$  fois plus grande dans le vide qu'à la pression ordinaire. Or voici la moyenne de plusieurs séries d'expériences, où les vitesses de réaction sont exprimées en unités arbitraires :

*a.* ACIDE TÉTRACHLOROPLATINIQUE.

| Vitesse<br>dans<br>le vide. | Vitesse<br>correspondante<br>dans l'air. |
|-----------------------------|------------------------------------------|
| 276.....                    | 310                                      |
| 645.....                    | 635                                      |
| 650.....                    | 630                                      |
| 338.....                    | 335                                      |

*b.* ACIDE OXALIQUE ET NITRATE D'URANYLE <sup>(2)</sup>.

| Vitesse<br>dans<br>le vide. | Vitesse<br>correspondante<br>dans l'air. |
|-----------------------------|------------------------------------------|
| 130.....                    | 187                                      |
| 700.....                    | 930                                      |
| 290.....                    | 410                                      |

<sup>(1)</sup> Le tube de verre est rempli de paraffine (sauf un étroit canal pour le passage de l'air); sinon, pendant l'ébullition dans le vide, la solution serait projetée dans le tube intérieur.

<sup>(2)</sup> La vitesse est même un peu plus grande dans l'air que dans le vide, ce qui montre que l'oxygène intervient chimiquement (§ 59). Des résultats analogues ont été indiqués par WINTHER, *Z. f. wissenschaft. Photogr.*, t. XI, 1912, p. 65.

Il résulte de ces mesures que, dans les réactions étudiées ici, l'oxygène de l'air n'a certainement pas l'influence retardatrice que Bodenstein lui attribue; aussi, sans rien présumer de la validité de cette théorie dans le cas du mélange  $\text{Cl}^2 + \text{H}^2$  pour lequel elle a été construite, on peut affirmer qu'elle ne s'applique ni à l'hydrolyse des acides chloroplatiniques, ni à la décomposition de l'acide oxalique en présence de nitrate d'uranyle : la loi de l'équivalence photochimique ne paraît donc pas devoir être étendue à tous les phénomènes photochimiques et surtout pas à ceux qui sont si éloignés des conditions rigoureuses imposées par Einstein.

---

## CONCLUSIONS.

Les conclusions les plus importantes qui me semblent découler de ces recherches, sont les suivantes :

1° Il a été indiqué (Chap. I) une méthode électrométrique très sensible de mesure des conductivités des électrolytes, pouvant facilement déceler des masses réagissantes de l'ordre *du dix-millionième de milligramme* et permettant de suivre toutes les réactions chimiques, soit spontanées comme les hydrolyses, soit accélérées par des catalyseurs, soit concomitantes d'un apport extérieur d'énergie.

2° Une étude préliminaire (Chap. II) de l'action du rayonnement total sur les solutions d'acides chloroplatiniques a montré que cette réaction photochimique est bimoléculaire, contrairement à l'hypothèse de Luther et d'accord avec une théorie esquissée par Nernst.

3° J'ai vérifié (Chap. III) que la vitesse de cette même réaction photochimique est bien proportionnelle à la puissance monochromatique incidente : cette réaction peut donc servir de principe à un *actinomètre chimique*, dont les indications ne dépendent nullement de la réaction choisie et dont l'emploi pourrait s'étendre, grâce aux résultats du Chapitre V, sur une grande étendue du spectre, depuis le jaune jusqu'à l'extrême ultraviolet.

4° La vitesse de réaction dépend de la puissance rayonnante absorbée d'après une formule posée *a priori* et sans justification expérimentale par Gros (§ 43).

5° Toutes choses égales d'ailleurs, la vitesse de réaction croît suivant une fonction exponentielle de la fréquence du rayonnement incident (§ 53); cette vitesse augmente assez rapidement avec la température (§ 56).

6° Les principaux résultats sont résumés dans la formule

$$\nu = \varphi \mathfrak{N} e^{\alpha \nu} \mathfrak{Q}_0 c^{p-1} \frac{1 - e^{-\alpha L c}}{\alpha},$$

où  $\alpha$ ,  $\varphi$  (labilité photochimique),  $\alpha$  (constante d'absorption moléculaire) et  $\mathfrak{N}$  (masse moléculaire) sont des constantes et qui exprime la vitesse  $\nu$  d'une réaction d'ordre  $p$ , en fonction de la concentration moléculaire  $c$  et de l'épaisseur  $L$ , sous l'influence d'un rayonnement de puissance incidente  $\mathfrak{Q}_0$  et de fréquence  $\nu$ .

7° J'ai appliqué la même méthode à la décomposition de l'acide oxalique en présence de nitrate d'uranyle (Chap. VI), en insistant principalement sur les points qui distinguent les deux réactions.

8° Enfin, j'ai examiné la récente théorie des vitesses des réactions photochimiques de Bodenstein (Chap. VII) et j'ai montré expérimentalement que les deux réactions étudiées dans ce travail ne rentrent pas dans sa classification générale, contrairement à ce qu'il avait affirmé.

9° Au contraire, la loi de l'équivalence photochimique n'est ni confirmée, ni infirmée par les présentes expériences, puisque les conditions imposées *a priori* par Einstein ne sont pas satisfaites; en particulier, il n'y a pas équilibre thermodynamique (§ 65) entre la radiation et les molécules qui réagissent. Dans les exemples étudiés, le rayonnement semble avoir pour seul effet d'amener les molécules à l'état de *noyaux* de réaction (§ 37, 55 et 63),

c'est-à-dire à un état moins stable, qu'il ne paraît pas possible de préciser beaucoup pour l'instant, et à partir duquel elles réagissent ensuite suivant les hasards des rencontres, c'est-à-dire en obéissant aux lois de la Cinétique chimique.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 16 mars 1914.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,  
PAUL APPELL.

*Vu et permis d'imprimer :*

Paris, le 16 mars 1914.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,  
L. LIARD.



# TABLE DES MATIÈRES.

|                   | Pages. |
|-------------------|--------|
| INTRODUCTION..... | i      |

## CHAPITRE I. — *Méthode de mesure.*

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| 1. Étude des réactions chimiques par la conductivité.....    | 3  |
| 2. Variation de conductivité et masse formée.....            | 4  |
| 3. Résistance et conductivité.....                           | 6  |
| 4. Méthodes générales de mesure des conductivités.....       | 6  |
| 5. Formule de l'électromètre à quadrants.....                | 7  |
| 6. Emploi en courant alternatif.....                         | 9  |
| 7. Méthode de zéro; montage différentiel.....                | 10 |
| 8. Modifications au montage précédent.....                   | 11 |
| 9. Calcul de la sensibilité à la résistance.....             | 13 |
| 10. Autre expression de la sensibilité.....                  | 15 |
| 11. Ordre de grandeur de la constante de l'électromètre..... | 15 |
| 12. Vérification expérimentale.....                          | 16 |
| 13. Sensibilité de la méthode à la masse formée.....         | 17 |
| 14. Avantages d'une grande sensibilité.....                  | 18 |
| 15. Source d'électricité. Précautions à prendre.....         | 18 |

## CHAPITRE II. — *Expériences préliminaires en rayonnement total.*

|                                                        |    |
|--------------------------------------------------------|----|
| 16. Cellule photochimique.....                         | 21 |
| 17. Montage optique.....                               | 22 |
| 18. Marche d'une expérience.....                       | 24 |
| 19. Application des lois de la cinétique chimique..... | 25 |
| 20. Les acides chloroplatiniques.....                  | 26 |
| 21. Résultats expérimentaux.....                       | 28 |
| 22. Ordre de la réaction.....                          | 31 |
| 23. Conductivités initiale et finale.....              | 31 |
| 24. Équation chimique de la réaction.....              | 33 |
| 25. Réaction en solution concentrée.....               | 35 |
| 26. Chaleur de réaction.....                           | 35 |
| 27. Influence des ions hydrogène.....                  | 36 |
| 28. Avantages de cette réaction.....                   | 37 |

CHAPITRE III. — *Vitesse de réaction et puissance incidente.*

|                                                                                             | Pages. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 29. Nécessité d'opérer en rayonnement monochromatique....                                   | 39     |
| 30. Réalisation d'un rayonnement monochromatique.....                                       | 39     |
| 31. Montage optique.....                                                                    | 40     |
| 32. Réglage.....                                                                            | 41     |
| 33. Puissance rayonnante.....                                                               | 42     |
| 34. Emploi d'écrans opaques percés de trous.....                                            | 43     |
| 35. Emploi d'une solution absorbante.....                                                   | 46     |
| 36. Conclusion : susceptibilité photochimique.....                                          | 48     |
| 37. Interprétation atomistique.....                                                         | 48     |
| 38. Théorie de Nernst.....                                                                  | 49     |
| 39. Application à l'étude de l'émission d'un arc au mercure sous<br>différents régimes..... | 50     |

CHAPITRE IV. — *Vitesse de réaction et puissance absorbée.*

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| 40. Dispositif expérimental.....                           | 53 |
| 41. Vérification des lois de Lambert et de Beer.....       | 54 |
| 42. Différentielle de la vitesse de réaction.....          | 55 |
| 43. Intégration : vitesse initiale.....                    | 57 |
| 44. Vérification expérimentale.....                        | 57 |
| 45. Remarques.....                                         | 59 |
| 46. Variation de l'absorption au cours de la réaction..... | 61 |
| 47. Absorption supplémentaire due à la réaction.....       | 63 |

CHAPITRE V. — *Vitesse de réaction et fréquence.*

|                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 48. Position de la question.....                                                   | 64 |
| 49. Dispositif expérimental.....                                                   | 64 |
| 50. Mesure absolue de la puissance incidente.....                                  | 66 |
| 51. Mesure de la constante d'absorption moléculaire.....                           | 68 |
| 52. Variation de la susceptibilité photochimique avec la fré-<br>quence.....       | 69 |
| 53. Forme de la fonction.....                                                      | 70 |
| 54. Fréquence et température.....                                                  | 72 |
| 55. Variation du quotient $\frac{h\nu}{\epsilon}$ en fonction de la fréquence..... | 73 |
| 56. Influence de la température sur la vitesse de réaction.....                    | 73 |
| 57. Formule générale.....                                                          | 74 |

# ÉVOLUTION PHOTOCIMIQUE DES ÉLECTROLYTES. 99

## CHAPITRE VI. — *Décomposition de l'acide oxalique.*

|                                                              | Pages. |
|--------------------------------------------------------------|--------|
| 58. Autres réactions photochimiques des électrolytes .....   | 76     |
| 59. Historique .....                                         | 77     |
| 60. Étude cinétique.....                                     | 77     |
| 61. Réaction chimique.....                                   | 79     |
| 62. Vitesse de réaction et puissance absorbée.....           | 80     |
| 63. Énergie absorbée pendant la destruction d'une molécule.. | 80     |

## CHAPITRE VII. — *La théorie de Bodenstein.*

|                                                       |    |
|-------------------------------------------------------|----|
| 64. Les quanta d'énergie (Planck).....                | 83 |
| 65. L'équivalent photochimique d'Einstein.....        | 84 |
| 66. Application de la loi d'Einstein.....             | 85 |
| 67. Théorie de Bodenstein.....                        | 86 |
| 68. Essais de vérification expérimentale.....         | 88 |
| 69. Influence retardatrice de l'oxygène de l'air..... | 90 |
| 70. Expériences sous pression réduite.....            | 91 |
| CONCLUSIONS.....                                      | 94 |

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.



---

# SECONDE THÈSE.

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

---

Le rôle des Électrons dans les phénomènes chimiques.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 16 mars 1914.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

*Vu et permis d'imprimer :*

Paris, le 16 mars 1914.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.









---

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C<sup>ie</sup>.

53941    Quai des Grands-Augustins, 55.

---